

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-251013

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F 20/28
C08F 32/04
C08F 32/08
C08K 5/36
C08L101/06
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-048880

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : SATO KENICHIRO
KODAMA KUNIHICO**(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition excellent in aptness for halftone exposure, hole pitch dependency and margin for exposure, capable of preventing a sensitivity change due to storage with age, excellent in PED stability and excellent also in uniformity of reduction in film thickness when a resin is etched with an oxide.

SOLUTION: The positive resist composition contains a resin having repeating units with a specified alicyclic lactone structure, further having an alicyclic hydrocarbon group and having a velocity of dissolution in an alkali developing solution increased by the action of an acid and at least two specified compounds which generate acids when irradiated with active light or radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-251013
(P2002-251013A)

(43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | FI |
|----------------------------|-------|--------------|
| G 03 F 7/039 | 6 0 1 | G 03 F 7/039 |
| C 08 F 20/28 | 32/04 | C 08 F 20/28 |
| C 08 K 5/38 | 32/08 | C 08 K 5/38 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 87 頁) 最終頁に続く

| | |
|----------|---|
| (71) 出願人 | 000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県足柄下郡箱根市中原210番地 |
| (72) 発明者 | 佐藤 健一郎 静岡県静岡市駿河区吉田町川原4000番地 富士写真フイルム株式会社内 |
| (73) 発明者 | 児玉 邦彦 静岡県静岡市駿河区吉田町川原4000番地 富士写真フイルム株式会社内 |
| (74) 代理人 | 100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名) |

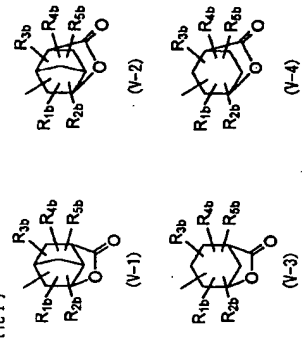
(54) 発明の名称 ポジ型レジスト組成物

(37) 要約

【課題】 ハーフトーン露光適性、ホールピッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存による感度変動を防止でき、また P E D 安定性が優れ、更に樹脂をオキシドエッチングしたときの腐食り均一性についても優れたポジ型レジスト組成物を提供すること。
【解決手段】 特定の脂環状炭化水素基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、特定の構造の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも2種、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

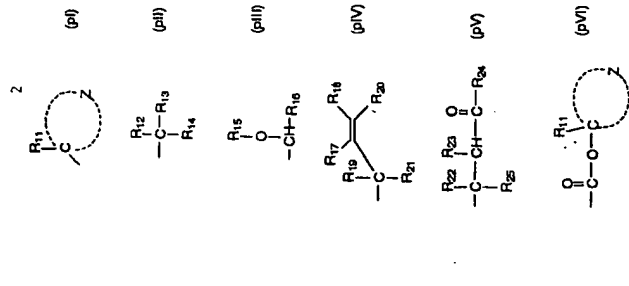
【特許請求の範囲】

(1) (請求項1) (A) 下記一般式 (V-1) ~ (V-4) のいずれかで表される基を有する繰り返し単位、及び他に脂肪族炭化水素基を有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有し、且つ (B) 酸発生剤が、トリアルシルスルフォニウム塩、フェニルスルフォニウム塩構造を有する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群から選択される少なくとも2種含有する混合物であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。
(化1)



一般式 (V-1) ~ (V-4) において、R₁₁ ~ R₁₄ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₅ ~ R₁₈ の内の2つは、結合して環を形成してもよい。
(請求項2) (A) の樹脂が、下記一般式 (p I) ~ 一般式 (p VI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式 (II) で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。
(化2)

(2)



(式中、R₁₁ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又は式炭化水素基を形成するのに必要な原子団とともに脂環式炭化水素基を表す。R₁₂ ~ R₁₄ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、R₁₁ ~ R₁₄ のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₁、R₁₂ のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₅ ~ R₁₈ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、R₁₅ ~ R₁₈ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₁、R₁₂ のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₁₃ ~ R₁₄ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。但し、R₁₃ ~ R₁₄ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₃ と R₁₄ は、互いに結合して環を形成していてもよい。)
(化3)

11

のボジ型レジスト組成物、

D群：ヘプタノン
E群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル
F群：γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート

【0031】(11) 更に(D)下記溶剤I群から選
択される少なくとも1種と下記溶剤E群から選択される
少なくとも1種、及び下記溶剤F群から選択される少な
くとも1種とを含有する混合溶剤を含有することを持徴
づめる前記(1)～(5)のいずれか記載のポリ型シ
ェスト組成物。

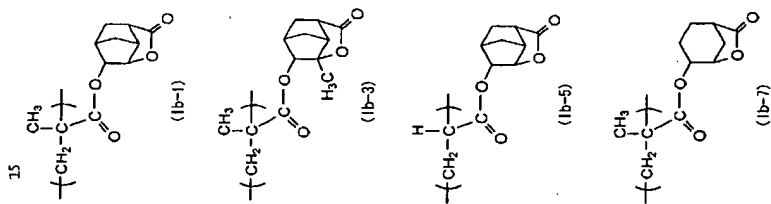
0群：ヘプタノン
E群：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル及びアルコキシプロピオン酸アルキル
F群：アーブチラクトン、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート

[0032]

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

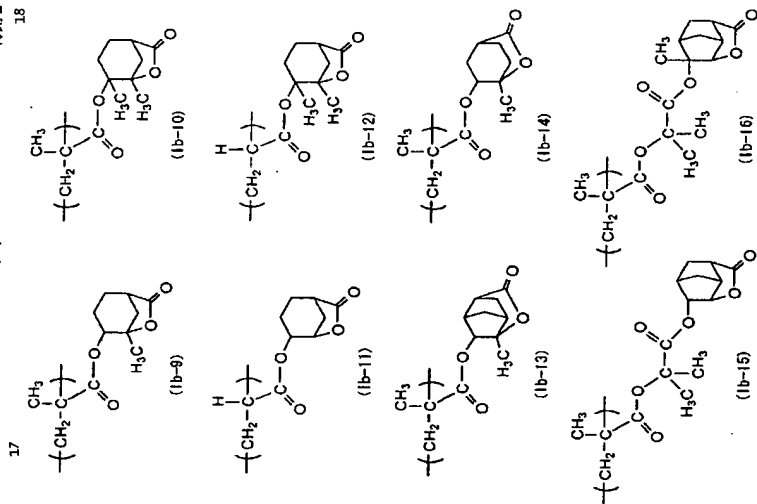
(1) (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂「酸分解性樹脂」ともいう。

(9) 特開2002-251013
16



[0044]

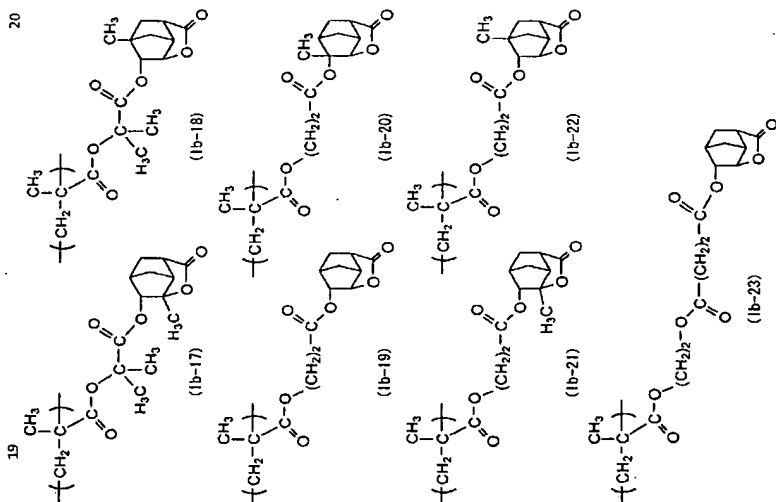
(10) 特開2002-251013
18



[0045]

[化15]

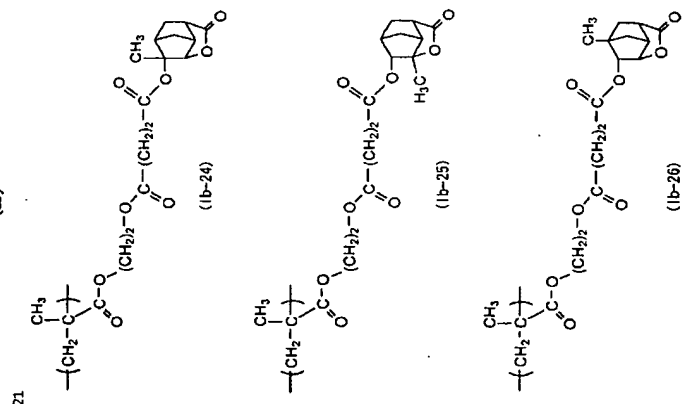
(11)



046

[(16)]

(12)



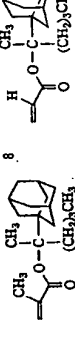
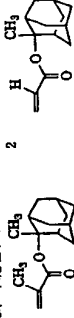
[0047]

30 [(17)]

*ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選ばれる単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R₁は、上記式 (p1) ~ (pVI) のいずれかの基を表す。

【0062】ここで、R₁は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のR₁は、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレン*10

【化25】

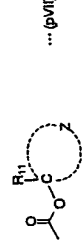


【化26】

のものを挙げることができる。
【0058】上記樹脂における一般式 (p1) ~ (pV) で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的に、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式 (p1) ~ (pV) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVII) ~ (pXI) で表される基が挙げられる。

【0059】

【化23】



... (pVII)

20



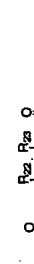
... (pVIII)



... (pIX)



... (pX)

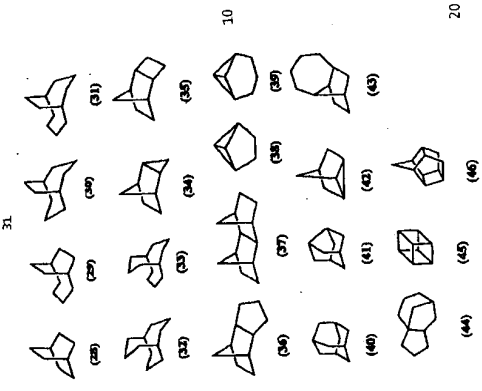


... (pXI)

【0060】ここで、R₁ ~ R₁₁、ならびにZは、それと前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式 (p1) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

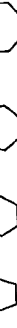
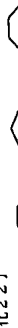
【0061】

【化24】



【0055】

【化22】



【0056】本発明においては、上記樹脂部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドローニル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドローニル基、シクロヘキシル基、シクロヘプタニル基、シクロオクタニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

30

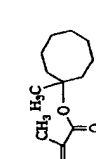
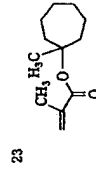
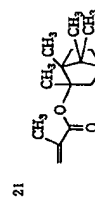
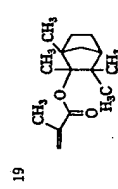
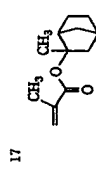
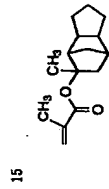
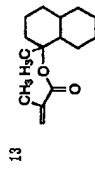
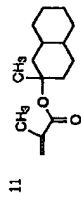
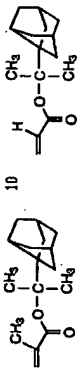
【0057】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選ばれる置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個

40

50

(19)

35



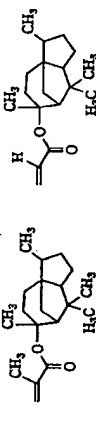
[0067]

[化28]

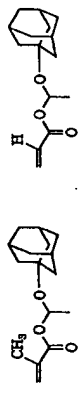
[0068]

* * [化28]

31



33



35

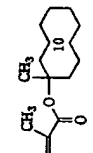


[0069]

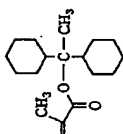
[化30]

(20)

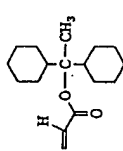
37



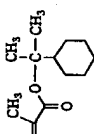
27



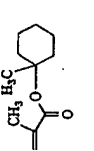
28



29

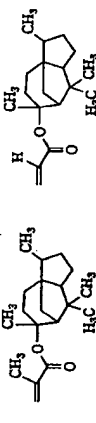


30

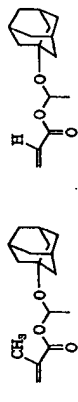


* * [化28]

31



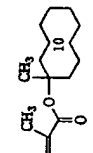
33



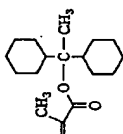
35



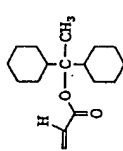
37



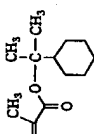
27



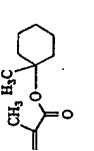
28



29

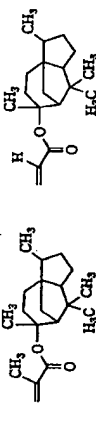


30



* * [化28]

31



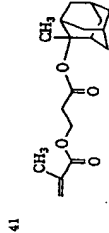
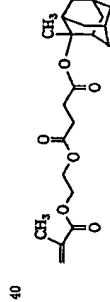
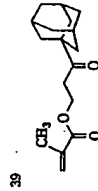
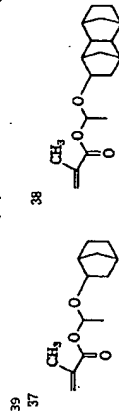
33



35



[化30]



【0070】上記一般式(II)において、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有しているアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有しているより脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0071】上記 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、炭素原子等挙げることができる。上記 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基である。

【0072】上記のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アル

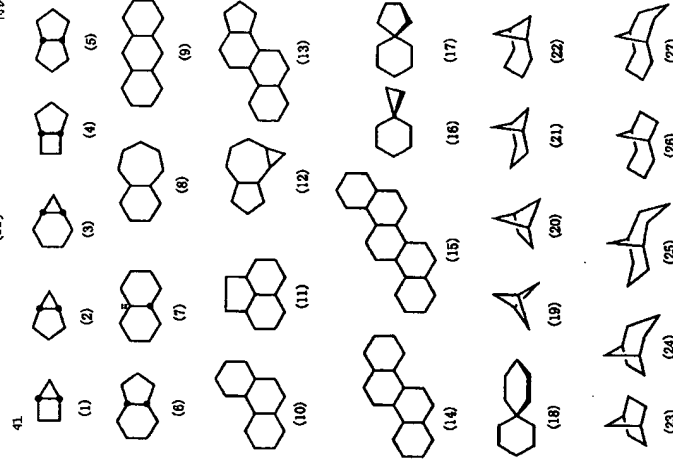
30

コキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、炭素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0073】上記 Z の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有しているより脂環式炭化水素の環より単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有環式の脂環式炭化水素の環より単位を形成する有環式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すものが挙げられる。

【0074】

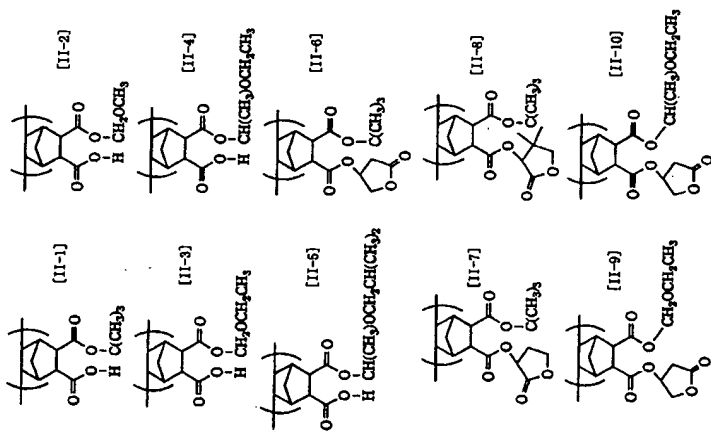
【化31】



【化32】

【0075】

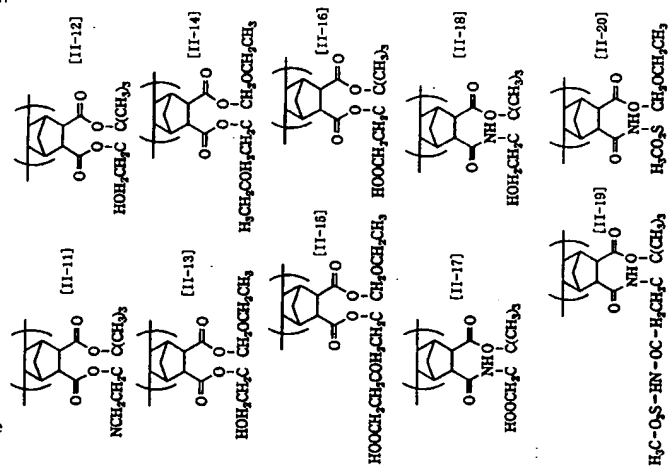
(25)



[0090]

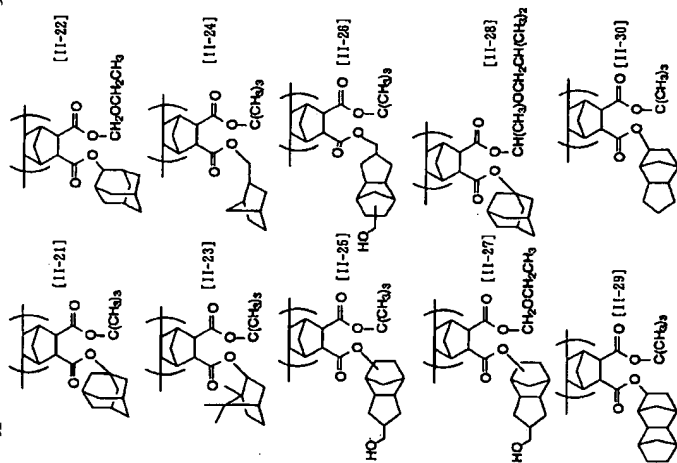
[化34]

(26)



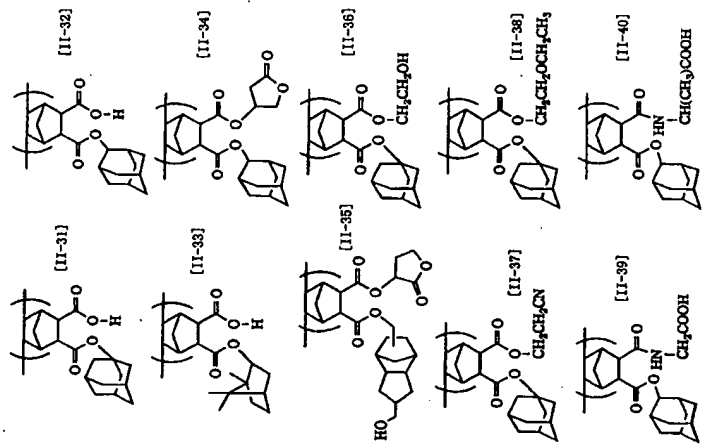
[0091]

30 [化35]



[0092]

[136]

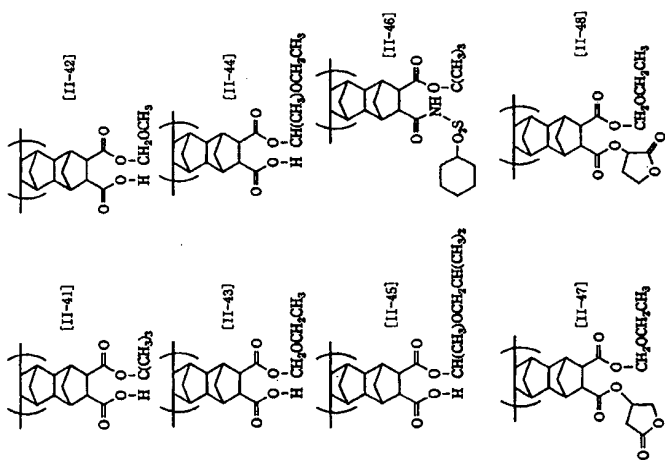


[0093]

[137]

(29)

55

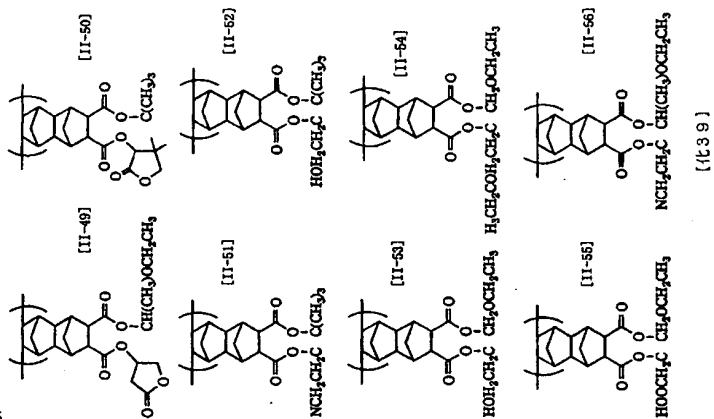


[0094]

[化38]

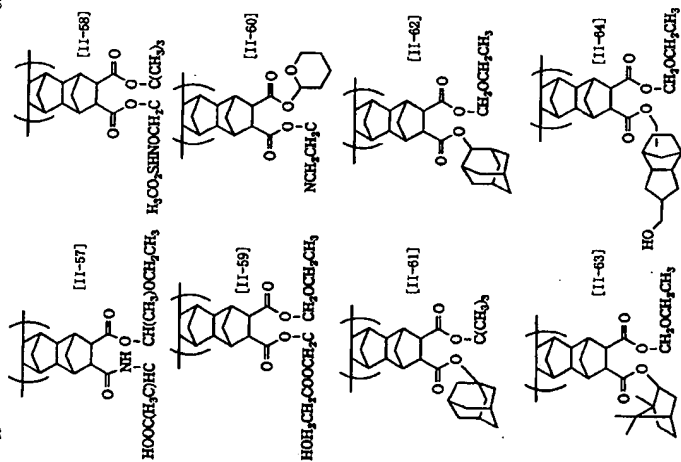
(30)

57



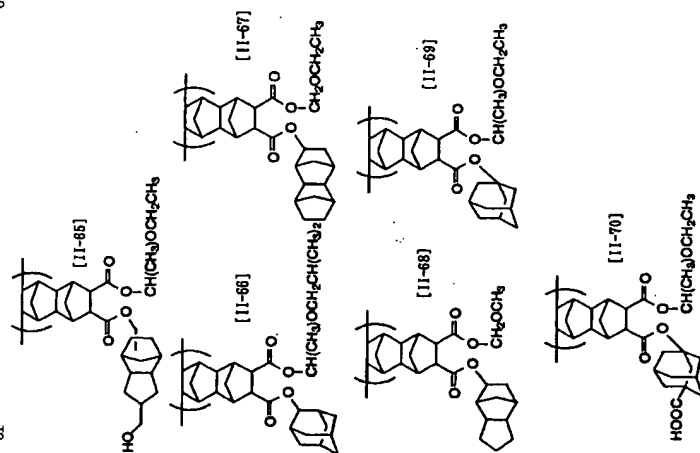
[0095]

[化39]



[0096]

[140]

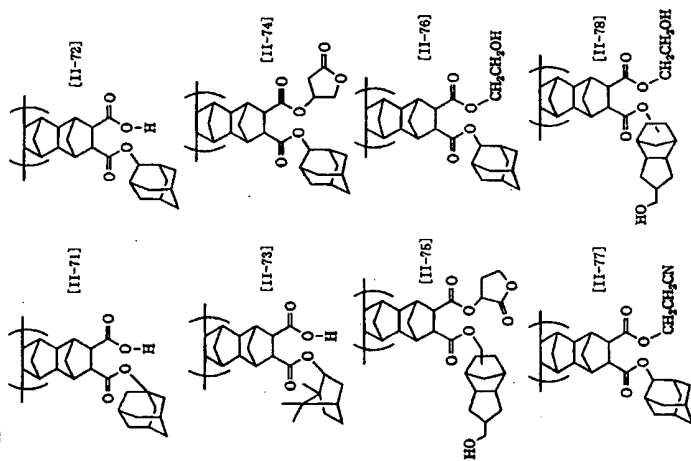


[0097]

[141]

(33)

63

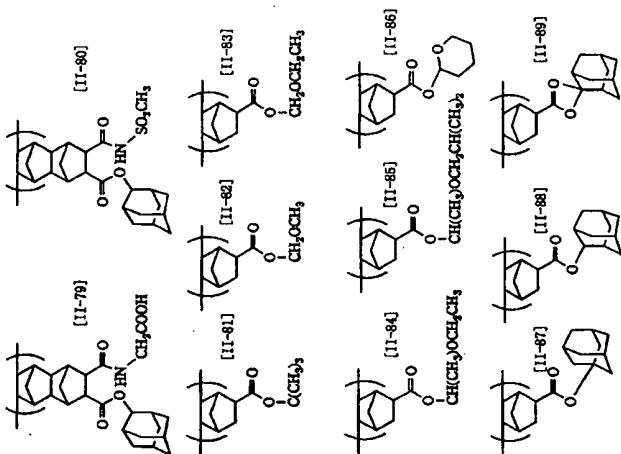


[0098]

〔化42〕

(34)

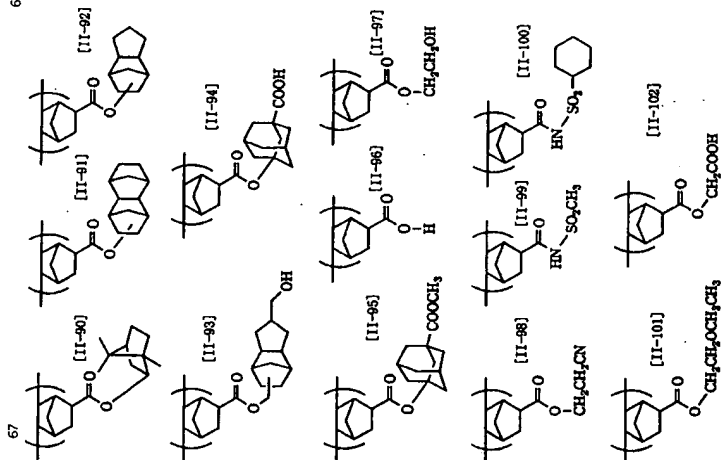
65



[0099]

〔化43〕

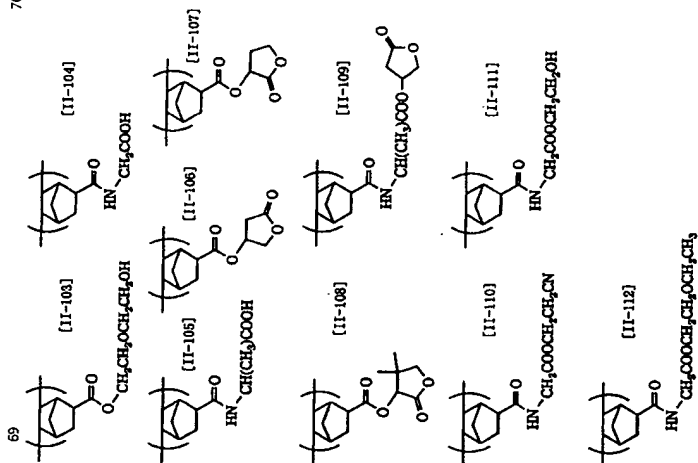
(35)



[0100]

[144]

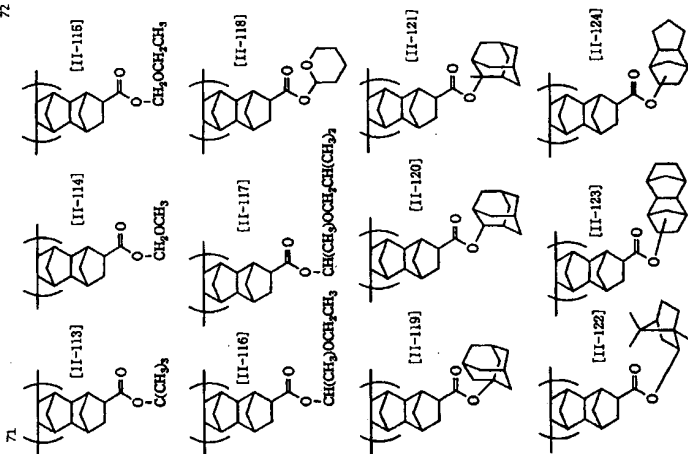
(36)



[0101]

[145]

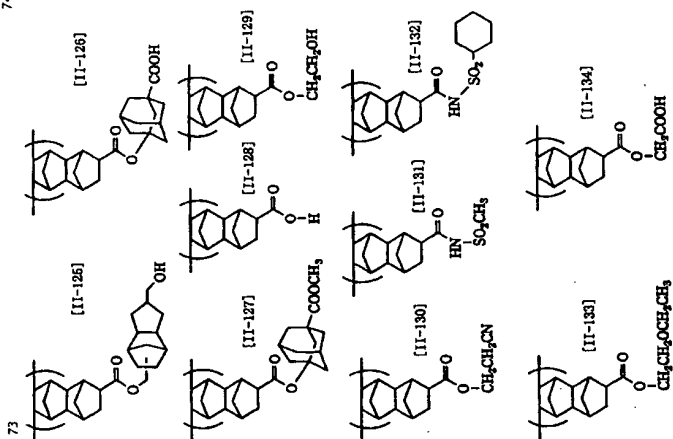
(37)



[0102]

(化46)

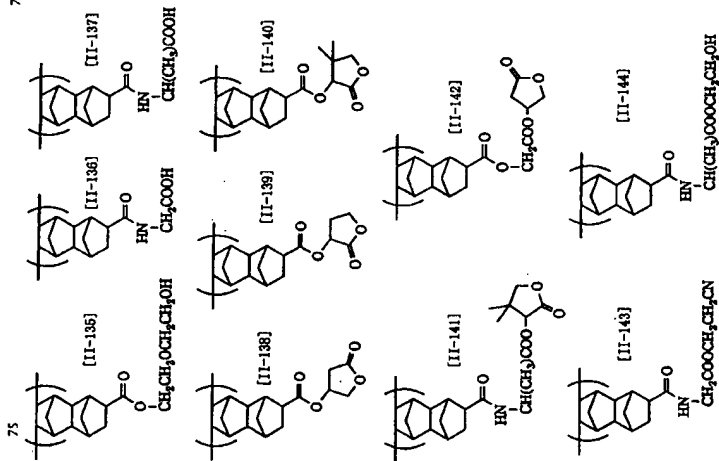
(38)



[0103]

(化47)

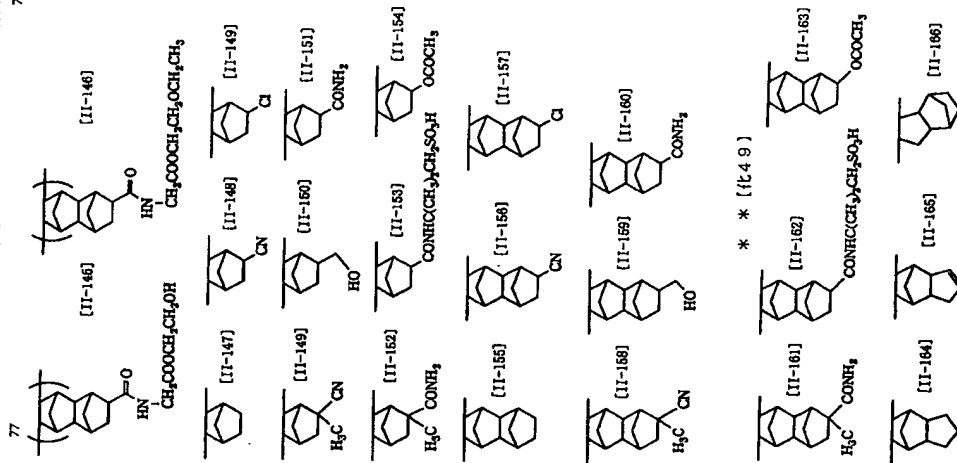
(39)



[0104]

[化48]

(40)



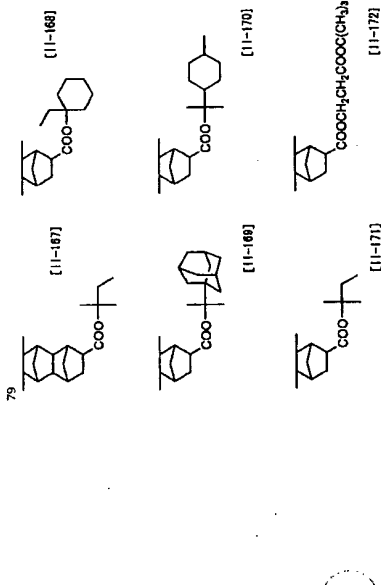
[0105]

* * [化49]

[0106]

[化50]

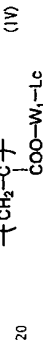
(41)



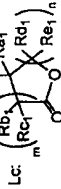
(0107)

(化51)

(I1-173)



20



(0110) 一般式 (IV) 中、R₁aは、水素原子又はメチル基を表す。W₁は、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R₁a、R₁b、R₁c、R₁d、R₁eは、それぞれ、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を、m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

(0111) R₁a、R₁b、R₁c、R₁d、R₁eの炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等を選択することができる。

(0112) 一般式 (IV) において、W₁のアルキレン基としては、下記式で表される基を選択することができる。

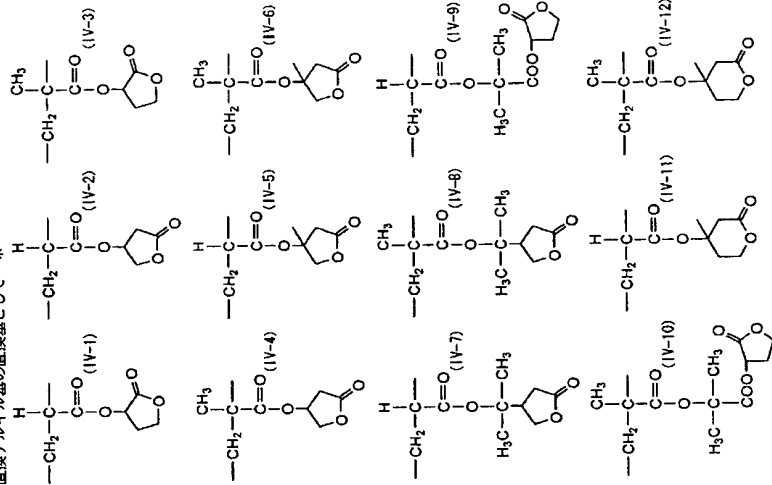
$$- [C(R^f)(R^g)]_{r_1} -$$
 上記式中、R^f、R^gは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基として、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を選択すること

50

(42)

ができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを選択することができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、水素原子等を選択することができる。R₁は1～10の整数である。

(0113) 上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基として



(0116)

(化54)

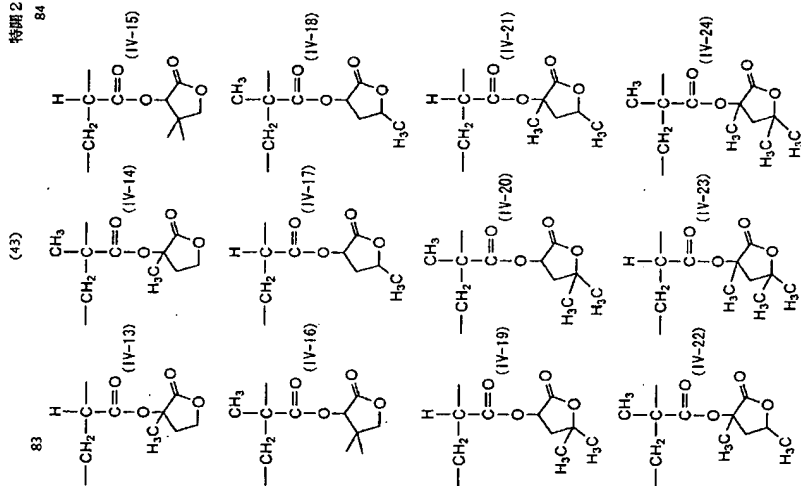
特開2002-251013

*は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を選択することができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を選択することができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを選択することができる。アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、水素原子等を選択することができる。

(0114) 以下、一般式 (IV) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

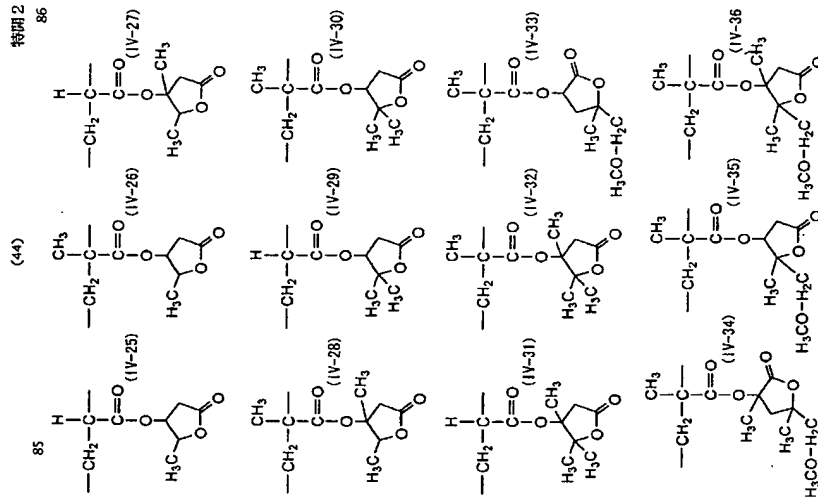
(0115)

(化53)

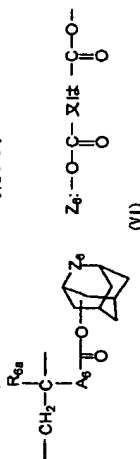


117

[化55]



[0118] 上記一般式 (IV) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (IV-17) ~ (IV-36) が好ましい、更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい、 * [化56]



[0121] 一般式 (VI) において、 A_6 は単結合、アールキレン基、シクロアールキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選ばれる単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す、 R_{6a} は水素原子、炭素数1~4のアールキレン基、シ

(45)

87

上記式中、R、n、f、Rngは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4の炭素原子、酸素原子、フッ素原子、炭素原子等を挙げることができ、rは1～10の整数である。一般式(VI)において、A₁のシクロアルキレン基としては、炭素数1から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができ、

[0123] Z₁を含む有機式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原

特開2002-251013

88

子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数1～4)、カルボキシ基、水酸基、アルキルスルホニル基、アモイル基(-CONHSO₂CH₃等)が挙げられる。尚、置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～4)等で置換されていてもよい。

10

[0124] 一般式(VI)において、A₁に結合しているエステル基の置換原子は、Z₁を含む有機式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

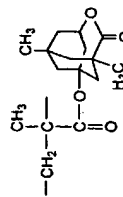
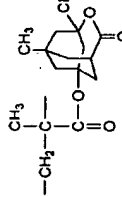
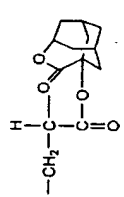
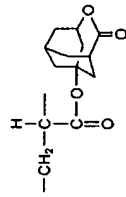
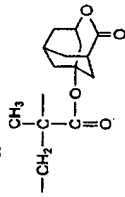
[0125] 以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0126]

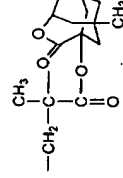
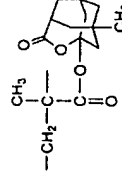
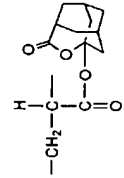
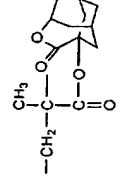
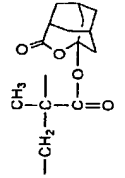
[化57]

(46)

89

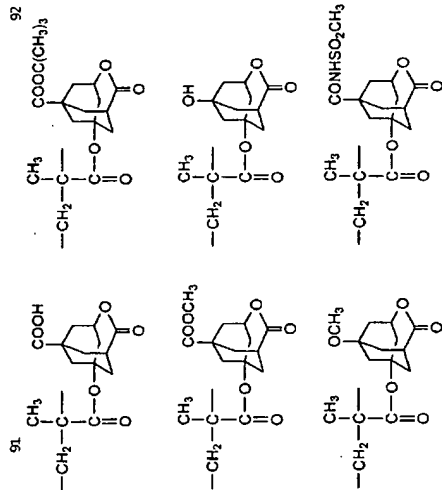


90

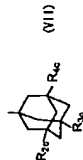


[0127]

[化58]



【0128】更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。
 【0129】
 【化59】
 【0130】一般式 (VII) 中、 R_1 、 c 、 R_2 、 d は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 R_1 、 c 、 R_2 、 d のうち少なくとも1つは水酸基を表す。
 【0131】一般式 (VII) で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。
 【0132】一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式 (II-A) 又は (II-B) 中の R_1 、 c 、 R_2 、 d のうち少なくとも1つが上記一般式 (VII) で表される基を有するもの (例えば -COO R_1 、 c 、 R_2 、 d が一般式 (V-1) ~ (V-4) で表される基を表す)、又は下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。
 【0133】
 【化60】
 【化61】
 【0134】一般式 (AII) 中、 R_1 、 c 、 R_2 、 d は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 R_1 、 c 、 R_2 、 d のうち少なくとも1つは水酸基を表す。
 【0135】以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。
 【0136】
 【化62】
 【0137】更に、下記一般式 (VIII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。
 【0138】
 【化63】
 【0139】一般式 (VIII) 中、 Z_1 は、-O-又は -N(R_1)-を表す。ここで R_1 は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は -OSO $_2$ - R_1 を表す。 R_1 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は橋頭基を表す。
 【0140】上記一般式 (VIII) に於いて、 Z_1 は、-O-又は -N(R_1)-を表す。ここで R_1 は、水素原子、水酸基、アルキル基、ハロアルキル基、又は -OSO $_2$ - R_1 を表す。 R_1 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は橋頭基を表す。
 【0141】上記 R_1 、 c 、 R_2 、 d におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。上記 R_1 、 c 、 R_2 、 d におけるハロアルキル基



【0166】活性光線又は放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルホニウム塩とは、トリアリールスルホニウムをカチオンとする塩である。トリアリールスルホニウムカチオンのアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。トリアリールスルホニウムカチオンが有する3つのアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0167】各アリール基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数4以上のアルキル基、炭素数4以上のアルコキシ基である。最も好ましくは1-ブチル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は3つのアリール基のうちいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0168】トリアリールスルホニウム塩のアニオンとしてはスルホン酸アニオンであり、好ましくは2位がフ

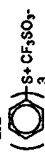
ッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。

【0169】トリアリールスルホニウム精塩は、-S-等の連結基により他のトリアリールスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホニウム精塩を有してもよい。電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシル基等を挙げることができる。

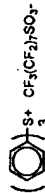
【0170】以下に、本発明で使用できるトリアリールスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0171】

【化65】



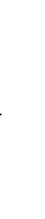
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)



(I-5)



(I-6)



(I-7)



(I-8)



(I-9)



(I-10)



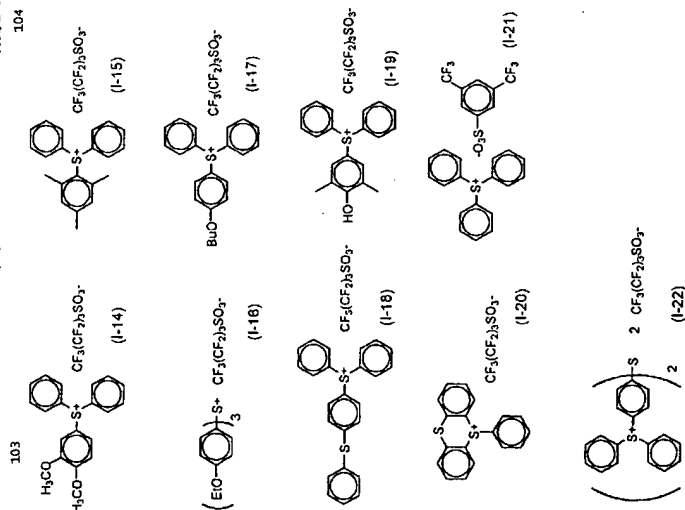
(I-11)



(I-12)

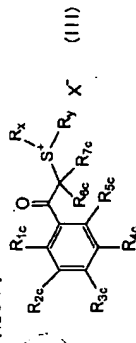


(I-13)



【0173】活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物とは、例えば、以下の一般式 (III) で表される化合物

【0174】
【0175】

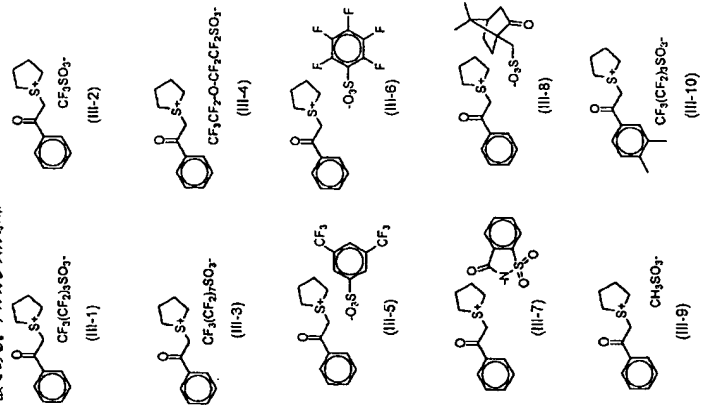


【0175】 $R_1 \sim R_{10}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を有する。 R_1 、及び R_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。 R_3 及び R_4 は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリール基、又はビニル基を表す。 $R_5 \sim R_{10}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_1 及び R_2 は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいて

ある、これにより、より格納能率が向上し、保存時にパーテイクルの発生が抑制される。

【0178】 R_1 、及び R_2 、としてアルキル基については、 $R_1 \sim R_{10}$ 、としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。 R_3 及び R_4 、としてのアルキル基は、 $R_1 \sim R_{10}$ 、としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。2-オキソアルキル基は、 $R_1 \sim R_{10}$ 、としてのアルキル基の2位に $\text{C}=\text{O}$ を有する基を挙げることができる。アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_1 \sim R_{10}$ 、としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。 R_5 及び R_6 が結合して形成する基としては、ブチレン基、ベンチレン基等を挙げることができる。

【0179】 X^+ は、好ましくはスルホニウムアニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホニウムアニオン、又は電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホニウムアニオンである。アルカンスルホニウム

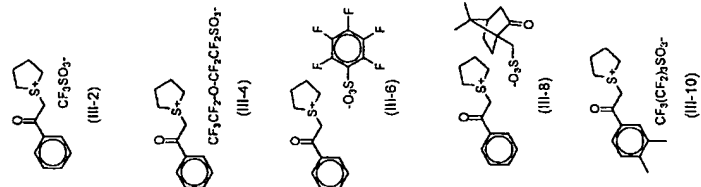


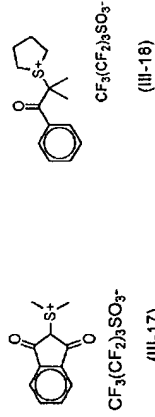
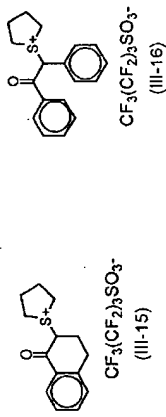
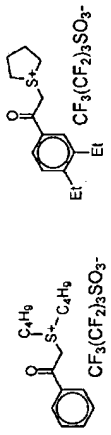
【0183】

50 【化89】

【0180】 X^+ は、好ましくは炭素数1～8の炭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシル基等を挙げることができる。好ましくはパーフロロブタンスルホニウムアニオン、トリフロメタンスルホニウムアニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の塩酸性が抑制され解像力が向上する。【0181】以下に、本発明で使用する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

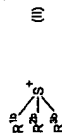
【0182】
【化88】





[0184] 芳香環を有さないスルホニウム塩とは、次式 (II) で表されるスルホニウムをカチオンとする塩である。

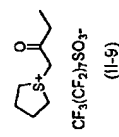
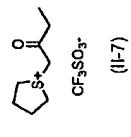
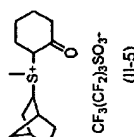
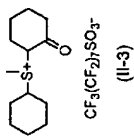
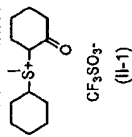
(0185)



[0186] 式中、 $R^{11} \sim R^{12}$ は、各々独立に、芳香環を有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。 $R^{11} \sim R^{12}$ としての芳香環を有しない有機基は、一般的に炭素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。 $R^{11} \sim R^{12}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

[0187] $R^{11} \sim R^{12}$ としてのアルキル基は、直鎖、

チレン基) を挙げることができ。
[0189] 光反応性の観点から、 $R^{11} \sim R^{12}$ のうちいずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が好ましい。芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1~8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性の分解速度が向上し、感度が優れ、また発光性の低減性が制御され解像力が向*



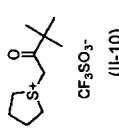
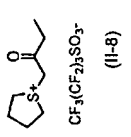
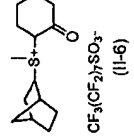
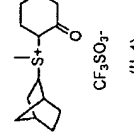
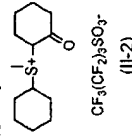
[0183]

* 上する。尚、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシル基等を挙げることができ。
[0190] 一般式 (II) で表される化合物の $R^{11} \sim R^{12}$ の少なくともひとつが、一般式 (II) で表される他の化合物の $R^{11} \sim R^{12}$ の少なくともひとつと結合する構造をとってよい。

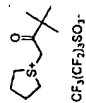
[0191] 以下に、本発明で使用できる芳香環を有さないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0192]

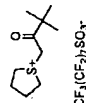
[化71]



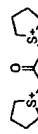
[化72]



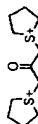
(II-11)



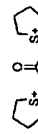
(II-12)



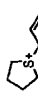
(II-13)



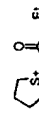
(II-14)



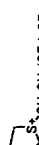
(II-15)



(II-16)



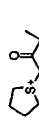
(II-17)



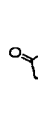
(II-18)



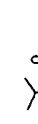
(II-19)



(II-20)



(II-21)



(II-22)

【0194】本発明の組成物は、上記のトリアリールスルホニウム塩、フェナニルスルホニウム塩構造を有する化合物及び芳香環を有さないスルホニウム塩の群から選択される少なくとも2種を含有するが、以下の条件を満足することが好ましい。

【0195】(1)トリアリールスルホニウム塩の添加量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、0.1重量%～4重量%、好ましくは0.5重量%～3.5重量%、更に好ましくは1重量%～3重量%である。

(2)芳香環を有さないスルホニウム塩の添加量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、2重量%以上、好ましくは2.5重量%～1.5重量%、更に好ましくは3重量%～1.2重量%である。

(3)フェナニルスルホニウム塩の添加量は、本発明の

組成物中の固形分を基準として、1重量%以上、好ましくは2重量%～1.2重量%、更に好ましくは3重量%～8重量%を含有する。

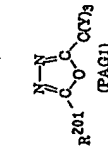
【0196】本発明において、(1)トリアリールスルホニウム塩(以下(1)の酸発生剤という)と(2)芳香環を有さないスルホニウム塩(以下(2)の酸発生剤という)を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準として、2.1重量%以上であり、好ましくは2.5重量%～2.0重量%、更に好ましくは3～1.5重量%である。上記(1)の酸発生剤と(2)の酸発生剤の使用重量比率(1)：(2)は、3：97～80：20が好ましく、より好ましくは5：95～75：25であり、更に好ましくは8：92～60：40である。

【0197】本発明において、(1)の酸発生剤と(3)フェナニルスルホニウム塩(以下(3)の酸発生剤という)を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準として、1.1重量%以上であり、好ましくは1.5重量%～1.2重量%、更に好ましくは3～1.0重量%である。上記(1)の酸発生剤と(3)の酸発生剤の使用重量比率(1)：(3)は、90：10～15：85が好ましく、より好ましくは85：15～20：80であり、更に好ましくは80：20～25：75である。この使用重量比率の範囲を外れると、サイドロープマージンに影響を及ぼすことがある。

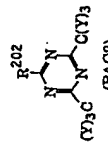
【0198】本発明において、(2)の酸発生剤と(3)の酸発生剤を組合わせて使用する場合、2つの酸発生剤の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準として、3重量%以上であり、好ましくは4.5重量%～2.0重量%、更に好ましくは0～1.5重量%である。上記(2)の酸発生剤と(3)の酸発生剤の使用重量比率(2)：(3)は、3：97～90：10が好ましく、より好ましくは5：95～80：20であり、更に好ましくは8：92～70：30である。

【0199】本発明において、(1)の酸発生剤と(2)の酸発生剤及び(3)の酸発生剤を組合わせて使用する場合、3つの酸発生剤の添加量の合計は、本発明の組成物中の固形分を基準として、1.8重量%以上であり、好ましくは2重量%～2.0重量%、更に好ましくは3～1.5重量%である。

【0200】(B)成分以外の使用しうる酸発生化合物本発明においては、成分(B)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を用いてもよい。本発明の成分(B)と併用しうる酸発生剤の使用量は、モル比(成分(B)／その他の酸発生剤)で、通常100/0～20/80、好ましくは100/0～40/60、更に好ましくは100/0～50/50*



(PAG1)



(PAG2)

【0206】式中、R¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₂、-C(Y)₃、-C(Y)₄、-C(Y)₅、-C(Y)₆、-C(Y)₇、-C(Y)₈、-C(Y)₉、-C(Y)₁₀、-C(Y)₁₁、-C(Y)₁₂、-C(Y)₁₃、-C(Y)₁₄、-C(Y)₁₅、-C(Y)₁₆、-C(Y)₁₇、-C(Y)₁₈、-C(Y)₁₉、-C(Y)₂₀、-C(Y)₂₁、-C(Y)₂₂、-C(Y)₂₃、-C(Y)₂₄、-C(Y)₂₅、-C(Y)₂₆、-C(Y)₂₇、-C(Y)₂₈、-C(Y)₂₉、-C(Y)₃₀、-C(Y)₃₁、-C(Y)₃₂、-C(Y)₃₃、-C(Y)₃₄、-C(Y)₃₅、-C(Y)₃₆、-C(Y)₃₇、-C(Y)₃₈、-C(Y)₃₉、-C(Y)₄₀、-C(Y)₄₁、-C(Y)₄₂、-C(Y)₄₃、-C(Y)₄₄、-C(Y)₄₅、-C(Y)₄₆、-C(Y)₄₇、-C(Y)₄₈、-C(Y)₄₉、-C(Y)₅₀、-C(Y)₅₁、-C(Y)₅₂、-C(Y)₅₃、-C(Y)₅₄、-C(Y)₅₅、-C(Y)₅₆、-C(Y)₅₇、-C(Y)₅₈、-C(Y)₅₉、-C(Y)₆₀、-C(Y)₆₁、-C(Y)₆₂、-C(Y)₆₃、-C(Y)₆₄、-C(Y)₆₅、-C(Y)₆₆、-C(Y)₆₇、-C(Y)₆₈、-C(Y)₆₉、-C(Y)₇₀、-C(Y)₇₁、-C(Y)₇₂、-C(Y)₇₃、-C(Y)₇₄、-C(Y)₇₅、-C(Y)₇₆、-C(Y)₇₇、-C(Y)₇₈、-C(Y)₇₉、-C(Y)₈₀、-C(Y)₈₁、-C(Y)₈₂、-C(Y)₈₃、-C(Y)₈₄、-C(Y)₈₅、-C(Y)₈₆、-C(Y)₈₇、-C(Y)₈₈、-C(Y)₈₉、-C(Y)₉₀、-C(Y)₉₁、-C(Y)₉₂、-C(Y)₉₃、-C(Y)₉₄、-C(Y)₉₅、-C(Y)₉₆、-C(Y)₉₇、-C(Y)₉₈、-C(Y)₉₉、-C(Y)₁₀₀、-C(Y)₁₀₁、-C(Y)₁₀₂、-C(Y)₁₀₃、-C(Y)₁₀₄、-C(Y)₁₀₅、-C(Y)₁₀₆、-C(Y)₁₀₇、-C(Y)₁₀₈、-C(Y)₁₀₉、-C(Y)₁₁₀、-C(Y)₁₁₁、-C(Y)₁₁₂、-C(Y)₁₁₃、-C(Y)₁₁₄、-C(Y)₁₁₅、-C(Y)₁₁₆、-C(Y)₁₁₇、-C(Y)₁₁₈、-C(Y)₁₁₉、-C(Y)₁₂₀、-C(Y)₁₂₁、-C(Y)₁₂₂、-C(Y)₁₂₃、-C(Y)₁₂₄、-C(Y)₁₂₅、-C(Y)₁₂₆、-C(Y)₁₂₇、-C(Y)₁₂₈、-C(Y)₁₂₉、-C(Y)₁₃₀、-C(Y)₁₃₁、-C(Y)₁₃₂、-C(Y)₁₃₃、-C(Y)₁₃₄、-C(Y)₁₃₅、-C(Y)₁₃₆、-C(Y)₁₃₇、-C(Y)₁₃₈、-C(Y)₁₃₉、-C(Y)₁₄₀、-C(Y)₁₄₁、-C(Y)₁₄₂、-C(Y)₁₄₃、-C(Y)₁₄₄、-C(Y)₁₄₅、-C(Y)₁₄₆、-C(Y)₁₄₇、-C(Y)₁₄₈、-C(Y)₁₄₉、-C(Y)₁₅₀、-C(Y)₁₅₁、-C(Y)₁₅₂、-C(Y)₁₅₃、-C(Y)₁₅₄、-C(Y)₁₅₅、-C(Y)₁₅₆、-C(Y)₁₅₇、-C(Y)₁₅₈、-C(Y)₁₅₉、-C(Y)₁₆₀、-C(Y)₁₆₁、-C(Y)₁₆₂、-C(Y)₁₆₃、-C(Y)₁₆₄、-C(Y)₁₆₅、-C(Y)₁₆₆、-C(Y)₁₆₇、-C(Y)₁₆₈、-C(Y)₁₆₉、-C(Y)₁₇₀、-C(Y)₁₇₁、-C(Y)₁₇₂、-C(Y)₁₇₃、-C(Y)₁₇₄、-C(Y)₁₇₅、-C(Y)₁₇₆、-C(Y)₁₇₇、-C(Y)₁₇₈、-C(Y)₁₇₉、-C(Y)₁₈₀、-C(Y)₁₈₁、-C(Y)₁₈₂、-C(Y)₁₈₃、-C(Y)₁₈₄、-C(Y)₁₈₅、-C(Y)₁₈₆、-C(Y)₁₈₇、-C(Y)₁₈₈、-C(Y)₁₈₉、-C(Y)₁₉₀、-C(Y)₁₉₁、-C(Y)₁₉₂、-C(Y)₁₉₃、-C(Y)₁₉₄、-C(Y)₁₉₅、-C(Y)₁₉₆、-C(Y)₁₉₇、-C(Y)₁₉₈、-C(Y)₁₉₉、-C(Y)₂₀₀、-C(Y)₂₀₁、-C(Y)₂₀₂、-C(Y)₂₀₃、-C(Y)₂₀₄、-C(Y)₂₀₅、-C(Y)₂₀₆、-C(Y)₂₀₇、-C(Y)₂₀₈、-C(Y)₂₀₉、-C(Y)₂₁₀、-C(Y)₂₁₁、-C(Y)₂₁₂、-C(Y)₂₁₃、-C(Y)₂₁₄、-C(Y)₂₁₅、-C(Y)₂₁₆、-C(Y)₂₁₇、-C(Y)₂₁₈、-C(Y)₂₁₉、-C(Y)₂₂₀、-C(Y)₂₂₁、-C(Y)₂₂₂、-C(Y)₂₂₃、-C(Y)₂₂₄、-C(Y)₂₂₅、-C(Y)₂₂₆、-C(Y)₂₂₇、-C(Y)₂₂₈、-C(Y)₂₂₉、-C(Y)₂₃₀、-C(Y)₂₃₁、-C(Y)₂₃₂、-C(Y)₂₃₃、-C(Y)₂₃₄、-C(Y)₂₃₅、-C(Y)₂₃₆、-C(Y)₂₃₇、-C(Y)₂₃₈、-C(Y)₂₃₉、-C(Y)₂₄₀、-C(Y)₂₄₁、-C(Y)₂₄₂、-C(Y)₂₄₃、-C(Y)₂₄₄、-C(Y)₂₄₅、-C(Y)₂₄₆、-C(Y)₂₄₇、-C(Y)₂₄₈、-C(Y)₂₄₉、-C(Y)₂₅₀、-C(Y)₂₅₁、-C(Y)₂₅₂、-C(Y)₂₅₃、-C(Y)₂₅₄、-C(Y)₂₅₅、-C(Y)₂₅₆、-C(Y)₂₅₇、-C(Y)₂₅₈、-C(Y)₂₅₉、-C(Y)₂₆₀、-C(Y)₂₆₁、-C(Y)₂₆₂、-C(Y)₂₆₃、-C(Y)₂₆₄、-C(Y)₂₆₅、-C(Y)₂₆₆、-C(Y)₂₆₇、-C(Y)₂₆₈、-C(Y)₂₆₉、-C(Y)₂₇₀、-C(Y)₂₇₁、-C(Y)₂₇₂、-C(Y)₂₇₃、-C(Y)₂₇₄、-C(Y)₂₇₅、-C(Y)₂₇₆、-C(Y)₂₇₇、-C(Y)₂₇₈、-C(Y)₂₇₉、-C(Y)₂₈₀、-C(Y)₂₈₁、-C(Y)₂₈₂、-C(Y)₂₈₃、-C(Y)₂₈₄、-C(Y)₂₈₅、-C(Y)₂₈₆、-C(Y)₂₈₇、-C(Y)₂₈₈、-C(Y)₂₈₉、-C(Y)₂₉₀、-C(Y)₂₉₁、-C(Y)₂₉₂、-C(Y)₂₉₃、-C(Y)₂₉₄、-C(Y)₂₉₅、-C(Y)₂₉₆、-C(Y)₂₉₇、-C(Y)₂₉₈、-C(Y)₂₉₉、-C(Y)₃₀₀、-C(Y)₃₀₁、-C(Y)₃₀₂、-C(Y)₃₀₃、-C(Y)₃₀₄、-C(Y)₃₀₅、-C(Y)₃₀₆、-C(Y)₃₀₇、-C(Y)₃₀₈、-C(Y)₃₀₉、-C(Y)₃₁₀、-C(Y)₃₁₁、-C(Y)₃₁₂、-C(Y)₃₁₃、-C(Y)₃₁₄、-C(Y)₃₁₅、-C(Y)₃₁₆、-C(Y)₃₁₇、-C(Y)₃₁₈、-C(Y)₃₁₉、-C(Y)₃₂₀、-C(Y)₃₂₁、-C(Y)₃₂₂、-C(Y)₃₂₃、-C(Y)₃₂₄、-C(Y)₃₂₅、-C(Y)₃₂₆、-C(Y)₃₂₇、-C(Y)₃₂₈、-C(Y)₃₂₉、-C(Y)₃₃₀、-C(Y)₃₃₁、-C(Y)₃₃₂、-C(Y)₃₃₃、-C(Y)₃₃₄、-C(Y)₃₃₅、-C(Y)₃₃₆、-C(Y)₃₃₇、-C(Y)₃₃₈、-C(Y)₃₃₉、-C(Y)₃₄₀、-C(Y)₃₄₁、-C(Y)₃₄₂、-C(Y)₃₄₃、-C(Y)₃₄₄、-C(Y)₃₄₅、-C(Y)₃₄₆、-C(Y)₃₄₇、-C(Y)₃₄₈、-C(Y)₃₄₉、-C(Y)₃₅₀、-C(Y)₃₅₁、-C(Y)₃₅₂、-C(Y)₃₅₃、-C(Y)₃₅₄、-C(Y)₃₅₅、-C(Y)₃₅₆、-C(Y)₃₅₇、-C(Y)₃₅₈、-C(Y)₃₅₉、-C(Y)₃₆₀、-C(Y)₃₆₁、-C(Y)₃₆₂、-C(Y)₃₆₃、-C(Y)₃₆₄、-C(Y)₃₆₅、-C(Y)₃₆₆、-C(Y)₃₆₇、-C(Y)₃₆₈、-C(Y)₃₆₉、-C(Y)₃₇₀、-C(Y)₃₇₁、-C(Y)₃₇₂、-C(Y)₃₇₃、-C(Y)₃₇₄、-C(Y)₃₇₅、-C(Y)₃₇₆、-C(Y)₃₇₇、-C(Y)₃₇₈、-C(Y)₃₇₉、-C(Y)₃₈₀、-C(Y)₃₈₁、-C(Y)₃₈₂、-C(Y)₃₈₃、-C(Y)₃₈₄、-C(Y)₃₈₅、-C(Y)₃₈₆、-C(Y)₃₈₇、-C(Y)₃₈₈、-C(Y)₃₈₉、-C(Y)₃₉₀、-C(Y)₃₉₁、-C(Y)₃₉₂、-C(Y)₃₉₃、-C(Y)₃₉₄、-C(Y)₃₉₅、-C(Y)₃₉₆、-C(Y)₃₉₇、-C(Y)₃₉₈、-C(Y)₃₉₉、-C(Y)₄₀₀、-C(Y)₄₀₁、-C(Y)₄₀₂、-C(Y)₄₀₃、-C(Y)₄₀₄、-C(Y)₄₀₅、-C(Y)₄₀₆、-C(Y)₄₀₇、-C(Y)₄₀₈、-C(Y)₄₀₉、-C(Y)₄₁₀、-C(Y)₄₁₁、-C(Y)₄₁₂、-C(Y)₄₁₃、-C(Y)₄₁₄、-C(Y)₄₁₅、-C(Y)₄₁₆、-C(Y)₄₁₇、-C(Y)₄₁₈、-C(Y)₄₁₉、-C(Y)₄₂₀、-C(Y)₄₂₁、-C(Y)₄₂₂、-C(Y)₄₂₃、-C(Y)₄₂₄、-C(Y)₄₂₅、-C(Y)₄₂₆、-C(Y)₄₂₇、-C(Y)₄₂₈、-C(Y)₄₂₉、-C(Y)₄₃₀、-C(Y)₄₃₁、-C(Y)₄₃₂、-C(Y)₄₃₃、-C(Y)₄₃₄、-C(Y)₄₃₅、-C(Y)₄₃₆、-C(Y)₄₃₇、-C(Y)₄₃₈、-C(Y)₄₃₉、-C(Y)₄₄₀、-C(Y)₄₄₁、-C(Y)₄₄₂、-C(Y)₄₄₃、-C(Y)₄₄₄、-C(Y)₄₄₅、-C(Y)₄₄₆、-C(Y)₄₄₇、-C(Y)₄₄₈、-C(Y)₄₄₉、-C(Y)₄₅₀、-C(Y)₄₅₁、-C(Y)₄₅₂、-C(Y)₄₅₃、-C(Y)₄₅₄、-C(Y)₄₅₅、-C(Y)₄₅₆、-C(Y)₄₅₇、-C(Y)₄₅₈、-C(Y)₄₅₉、-C(Y)₄₆₀、-C(Y)₄₆₁、-C(Y)₄₆₂、-C(Y)₄₆₃、-C(Y)₄₆₄、-C(Y)₄₆₅、-C(Y)₄₆₆、-C(Y)₄₆₇、-C(Y)₄₆₈、-C(Y)₄₆₉、-C(Y)₄₇₀、-C(Y)₄₇₁、-C(Y)₄₇₂、-C(Y)₄₇₃、-C(Y)₄₇₄、-C(Y)₄₇₅、-C(Y)₄₇₆、-C(Y)₄₇₇、-C(Y)₄₇₈、-C(Y)₄₇₉、-C(Y)₄₈₀、-C(Y)₄₈₁、-C(Y)₄₈₂、-C(Y)₄₈₃、-C(Y)₄₈₄、-C(Y)₄₈₅、-C(Y)₄₈₆、-C(Y)₄₈₇、-C(Y)₄₈₈、-C(Y)₄₈₉、-C(Y)₄₉₀、-C(Y)₄₉₁、-C(Y)₄₉₂、-C(Y)₄₉₃、-C(Y)₄₉₄、-C(Y)₄₉₅、-C(Y)₄₉₆、-C(Y)₄₉₇、-C(Y)₄₉₈、-C(Y)₄₉₉、-C(Y)₅₀₀、-C(Y)₅₀₁、-C(Y)₅₀₂、-C(Y)₅₀₃、-C(Y)₅₀₄、-C(Y)₅₀₅、-C(Y)₅₀₆、-C(Y)₅₀₇、-C(Y)₅₀₈、-C(Y)₅₀₉、-C(Y)₅₁₀、-C(Y)₅₁₁、-C(Y)₅₁₂、-C(Y)₅₁₃、-C(Y)₅₁₄、-C(Y)₅₁₅、-C(Y)₅₁₆、-C(Y)₅₁₇、-C(Y)₅₁₈、-C(Y)₅₁₉、-C(Y)₅₂₀、-C(Y)₅₂₁、-C(Y)₅₂₂、-C(Y)₅₂₃、-C(Y)₅₂₄、-C(Y)₅₂₅、-C(Y)₅₂₆、-C(Y)₅₂₇、-C(Y)₅₂₈、-C(Y)₅₂₉、-C(Y)₅₃₀、-C(Y)₅₃₁、-C(Y)₅₃₂、-C(Y)₅₃₃、-C(Y)₅₃₄、-C(Y)₅₃₅、-C(Y)₅₃₆、-C(Y)₅₃₇、-C(Y)₅₃₈、-C(Y)₅₃₉、-C(Y)₅₄₀、-C(Y)₅₄₁、-C(Y)₅₄₂、-C(Y)₅₄₃、-C(Y)₅₄₄、-C(Y)₅₄₅、-C(Y)₅₄₆、-C(Y)₅₄₇、-C(Y)₅₄₈、-C(Y)₅₄₉、-C(Y)₅₅₀、-C(Y)₅₅₁、-C(Y)₅₅₂、-C(Y)₅₅₃、-C(Y)₅₅₄、-C(Y)₅₅₅、-C(Y)₅₅₆、-C(Y)₅₅₇、-C(Y)₅₅₈、-C(Y)₅₅₉、-C(Y)₅₆₀、-C(Y)₅₆₁、-C(Y)₅₆₂、-C(Y)₅₆₃、-C(Y)₅₆₄、-C(Y)₅₆₅、-C(Y)₅₆₆、-C(Y)₅₆₇、-C(Y)₅₆₈、-C(Y)₅₆₉、-C(Y)₅₇₀、-C(Y)₅₇₁、-C(Y)₅₇₂、-C(Y)₅₇₃、-C(Y)₅₇₄、-C(Y)₅₇₅、-C(Y)₅₇₆、-C(Y)₅₇₇、-C(Y)₅₇₈、-C(Y)₅₇₉、-C(Y)₅₈₀、-C(Y)₅₈₁、-C(Y)₅₈₂、-C(Y)₅₈₃、-C(Y)₅₈₄、-C(Y)₅₈₅、-C(Y)₅₈₆、-C(Y)₅₈₇、-C(Y)₅₈₈、-C(Y)₅₈₉、-C(Y)₅₉₀、-C(Y)₅₉₁、-C(Y)₅₉₂、-C(Y)₅₉₃、-C(Y)₅₉₄、-C(Y)₅₉₅、-C(Y)₅₉₆、-C(Y)₅₉₇、-C(Y)₅₉₈、-C(Y)₅₉₉、-C(Y)₆₀₀、-C(Y)₆₀₁、-C(Y)₆₀₂、-C(Y)₆₀₃、-C(Y)₆₀₄、-C(Y)₆₀₅、-C(Y)₆₀₆、-C(Y)₆₀₇、-C(Y)₆₀₈、-C(Y)₆₀₉、-C(Y)₆₁₀、-C(Y)₆₁₁、-C(Y)₆₁₂、-C(Y)₆₁₃、-C(Y)₆₁₄、-C(Y)₆₁₅、-C(Y)₆₁₆、-C(Y)₆₁₇、-C(Y)₆₁₈、-C(Y)₆₁₉、-C(Y)₆₂₀、-C(Y)₆₂₁、-C(Y)₆₂₂、-C(Y)₆₂₃、-C(Y)₆₂₄、-C(Y)₆₂₅、-C(Y)₆₂₆、-C(Y)₆₂₇、-C(Y)₆₂₈、-C(Y)₆₂₉、-C(Y)₆₃₀、-C(Y)₆₃₁、-C(Y)₆₃₂、-C(Y)₆₃₃、-C(Y)₆₃₄、-C(Y)₆₃₅、-C(Y)₆₃₆、-C(Y)₆₃₇、-C(Y)₆₃₈、-C(Y)₆₃₉、-C(Y)₆₄₀、-C(Y)₆₄₁、-C(Y)₆₄₂、-C(Y)₆₄₃、-C(Y)₆₄₄、-C(Y)₆₄₅、-C(Y)₆₄₆、-C(Y)₆₄₇、-C(Y)₆₄₈、-C(Y)₆₄₉、-C(Y)₆₅₀、-C(Y)₆₅₁、-C(Y)₆₅₂、-C(Y)₆₅₃、-C(Y)₆₅₄、-C(Y)₆₅₅、-C(Y)₆₅₆、-C(Y)₆₅₇、-C(Y)₆₅₈、-C(Y)₆₅₉、-C(Y)₆₆₀、-C(Y)₆₆₁、-C(Y)₆₆₂、-C(Y)₆₆₃、-C(Y)₆₆₄、-C(Y)₆₆₅、-C(Y)₆₆₆、-C(Y)₆₆₇、-C(Y)₆₆₈、-C(Y)₆₆₉、-C(Y)₆₇₀、-C(Y)₆₇₁、-C(Y)₆₇₂、-C(Y)₆₇₃、-C(Y)₆₇₄、-C(Y)₆₇₅、-C(Y)₆₇₆、-C(Y)₆₇₇、-C(Y)₆₇₈、-C(Y)₆₇₉、-C(Y)₆₈₀、-C(Y)₆₈₁、-C(Y)₆₈₂、-C(Y)₆₈₃、-C(Y)₆₈₄、-C(Y)₆₈₅、-C(Y)₆₈₆、-C(Y)₆₈₇、-C(Y)₆₈₈、-C(Y)₆₈₉、-C(Y)₆₉₀、-C(Y)₆₉₁、-C(Y)₆₉₂、-C(Y)₆₉₃、-C(Y)₆₉₄、-C(Y)₆₉₅、-C(Y)₆₉₆、-C(Y)₆₉₇、-C(Y)₆₉₈、-C(Y)₆₉₉、-C(Y)₇₀₀、-C(Y)₇₀₁、-C(Y)₇₀₂

115

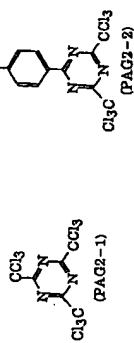


(PAG1-1)



(PAG1-2)

(0208)
(75)



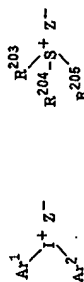
(PAG2-1)



(PAG2-2)

[0209] (2) 下記一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

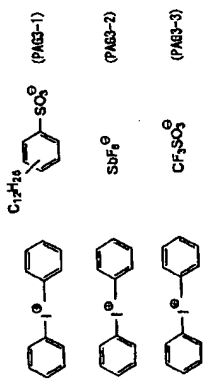
[0210]
[化76]



(PAG3)

(PAG4)

[0211] ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基とし*



[0217]

[化78]

116

*では、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

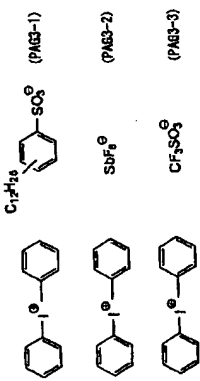
[0212] R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示し、少なくとも1個は置換もしくは未置換のアルキル基であり、少なくとも1個は置換もしくは未置換のアルキル基である。アリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

[0213] Z⁺は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆⁻、ClO₄⁻、ON⁻、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[0214] またR¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

[0215] 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

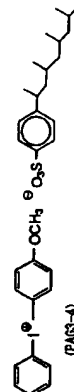
[0216]
[化77]



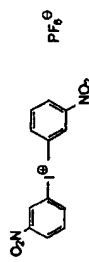
[0217]

[化78]

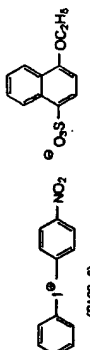
117



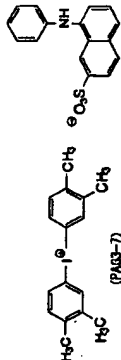
(PAG3-4)



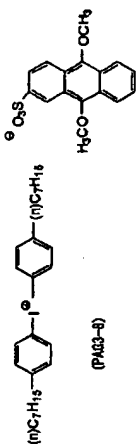
(PAG3-5)



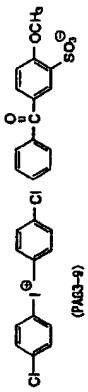
(PAG3-6)



(PAG3-7)



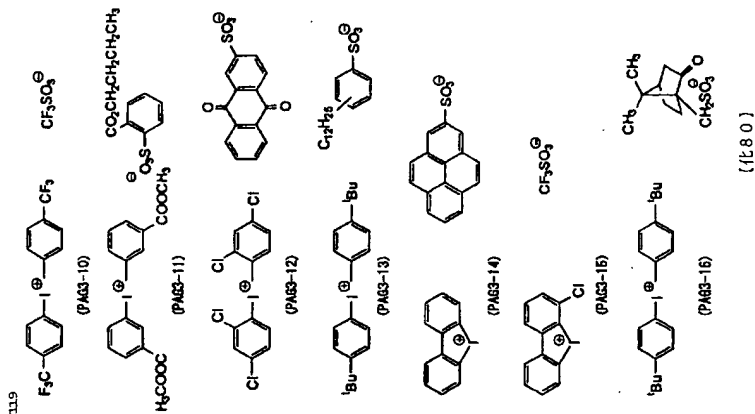
(PAG3-8)



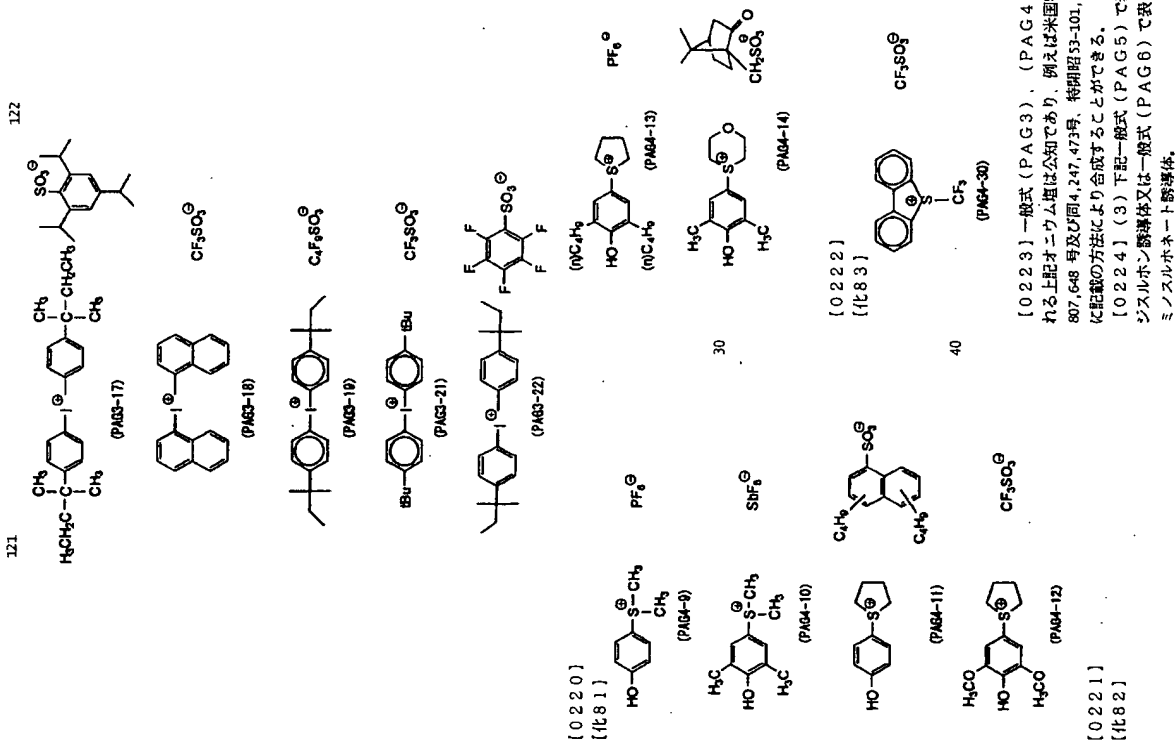
(PAG3-9)

[0218]

[化79]



[0219]

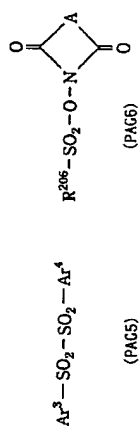


50 [0225]

[0223] 一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

[0224] (3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

[化84]

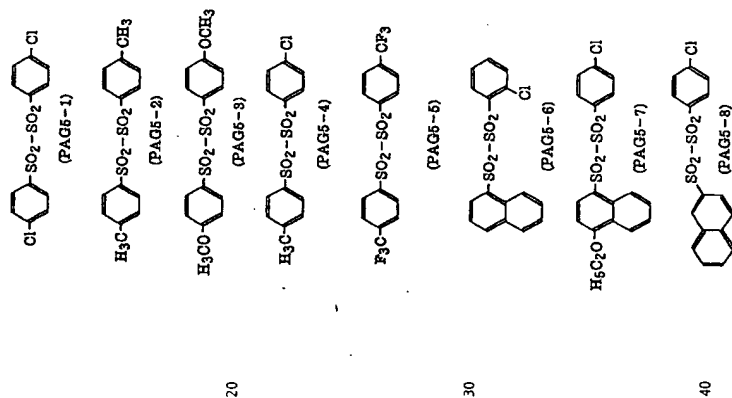


〔0226〕式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリールエーネ基を示す。

〔0227〕具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

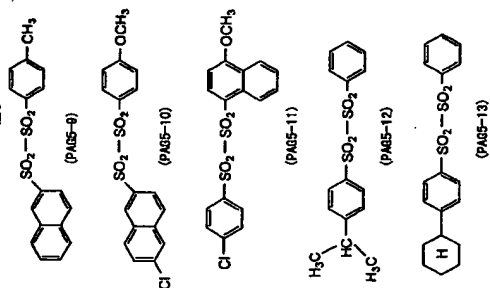
〔0228〕

[化85]



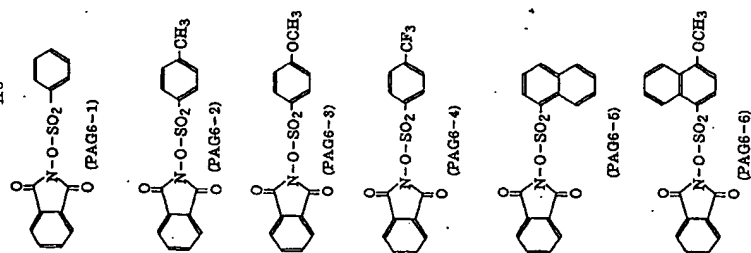
〔0229〕

[化86]



〔0230〕

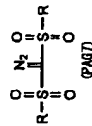
[化87]



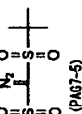
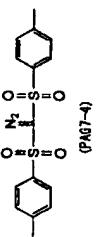
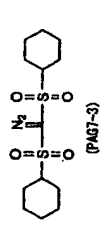
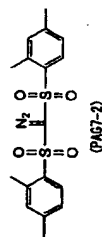
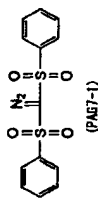
〔0231〕

[化88]

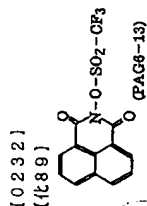
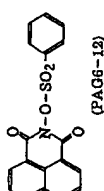
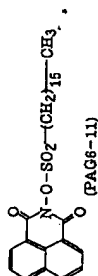
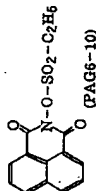
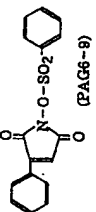
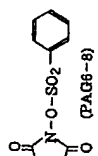
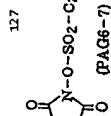
128
【0233】(4) 下記一般式(PAG7)で表される
ジアゾジスルホン誘導体。
【0234】
【化90】



10 【0235】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アル
キル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表
す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、
これらに限定されるものではない。
【0236】
【化91】



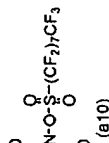
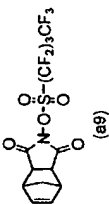
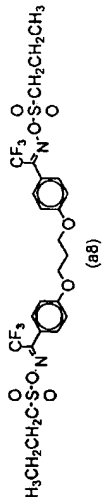
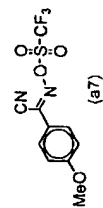
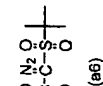
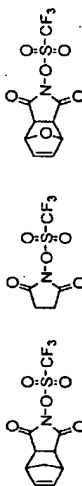
40 【0237】本発明における、特に好ましい併用酸発生
剤としては、次のものを挙げることができる。
【0238】
【化92】



130

(66)

129



【0239】(3) (C) フッ素系及び又はシリコン系
界面活性剤

本発明のポリ型レジスト組成物には、好ましくはフッ素
系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明
のポリ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シ
リコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を
含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を
含有することが好ましい。本発明のポリ型レジスト組成物
は、ホーリビッチ依存性が小さくなり、露光マージ
ンが良好になる。これらの界面活性剤として、例えば特
開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745
号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-2
30165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9
-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5329881
号、同5296330号、同5436098号、同5376443号、同5394
511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることがで
きる。下記市販の界面活性剤をそのまゝ用いることもでき

【0240】使用できる市販の界面活性剤として、例え
ばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロ
ラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファッ
クF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)
製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、10
5、106(旭硝子(株)製)、トロイソルS-366(トロイ
ケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン
系界面活性剤を挙げることができる。またポリシリコ
ンポリマーKD-341(信越化学工業(株)製)もシリコ
ン系界面活性剤として用いることができる。

【0241】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中
の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量
%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これ
らの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いく
つかの組み合わせで添加することもできる。

【0242】上記の他と使用することのできる界面活性
剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリル
エーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポ
リオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレン

等の樹脂組成物と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型を用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-89611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無マフレーション重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメタロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開10

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【0275】合成例(1) 樹脂(1)の合成(アクリル型)
2-アダムantanチル-2-プロピルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/チトラヒドフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%に加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱した後、メチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/150プロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉末を濾取した後、得られた粉末をメタノール1Lでリンスし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。また、GPC測定により求めた数平均分子量は8900であった。

【0276】上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)～(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0277】
【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

等の樹脂組成物と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型を用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-89611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無マフレーション重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメタロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開10

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【0275】合成例(1) 樹脂(1)の合成(アクリル型)
2-アダムantanチル-2-プロピルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/チトラヒドフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%に加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱した後、メチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/150プロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉末を濾取した後、得られた粉末をメタノール1Lでリンスし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。また、GPC測定により求めた数平均分子量は8900であった。

【0276】上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)～(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0277】
【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

等の樹脂組成物と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型を用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-89611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無マフレーション重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメタロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開10

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【0275】合成例(1) 樹脂(1)の合成(アクリル型)
2-アダムantanチル-2-プロピルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/チトラヒドフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%に加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱した後、メチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/150プロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉末を濾取した後、得られた粉末をメタノール1Lでリンスし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。また、GPC測定により求めた数平均分子量は8900であった。

【0276】上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)～(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0277】
【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

等の樹脂組成物と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型を用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-89611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無マフレーション重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメタロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開10

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【0275】合成例(1) 樹脂(1)の合成(アクリル型)
2-アダムantanチル-2-プロピルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/チトラヒドフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%に加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱した後、メチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/150プロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉末を濾取した後、得られた粉末をメタノール1Lでリンスし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。また、GPC測定により求めた数平均分子量は8900であった。

【0276】上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)～(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0277】
【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

等の樹脂組成物と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型を用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-89611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無マフレーション重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメタロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開10

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
【0275】合成例(1) 樹脂(1)の合成(アクリル型)
2-アダムantanチル-2-プロピルメタクリレート、ブチラクトンメタクリレート、本発明の単量体を48/22/30の割合で仕込み、メチルエチルケトン/チトラヒドフラン=9/1に溶解し、固形分濃度35%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65を2mol%、メルカプトエタノール2mol%に加え、これを窒素雰囲気下、4時間かけて65℃に加熱した後、メチルエチルケトン10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を4時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/150プロピルアルコール=3/1の混合溶媒1.2Lに晶析、析出した白色粉末を濾取した後、得られた粉末をメタノール1Lでリンスし目的物である樹脂(1)を回収した。NMRから求めたポリマー組成比は49/22/29であった。また、GPC測定により求めた数平均分子量は8900であった。

【0276】上記合成例(1)と同様の操作で樹脂(2)～(10)を合成した。以下に上記樹脂(2)～(10)の組成比、分子量を示す。(繰り返し単位1、2、3は構造式の左からの順番である。)

【0277】
【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

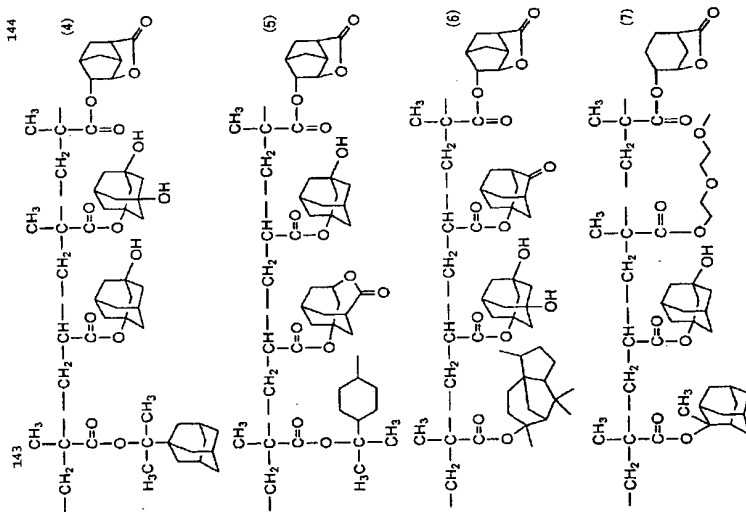
【表1】

【表1】

【表1】

【表1】

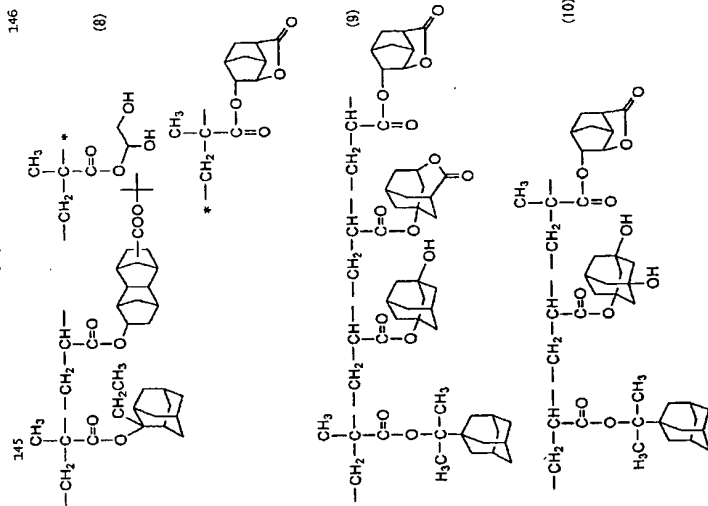
(73)



[0281]

[197]

(74)



[0282] 合成例(2) 樹脂(11)の合成

ノルボルネンカルボン酸とブチルエステル、無水マレイン酸、2-メチル-2-アクリル酸ノルボルネン、本発明のブチルエステルモノマーをモル比で30/30/20/20で反応容器に仕込み、メチルエチルケトン/トリクロロエタン=8/2混合溶媒に溶解し、固形分60%の溶液を調製した。これを窒素気流下85℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を(4mol%)のメチルエチルケトン20%溶液を8時間かけて滴下した。滴下終了後4時間加熱した後、反応混合物を5倍量のヘキサン/メチルブチルエチル=3/1混合溶媒に投入し白色粉末を析出させた。析出した粉末を再度トリクロロエタンに溶解させ5倍量のヘキサンに投入し白色粉末を析出させ、濾過取り出した。この作業を再度繰り返し、乾燥、

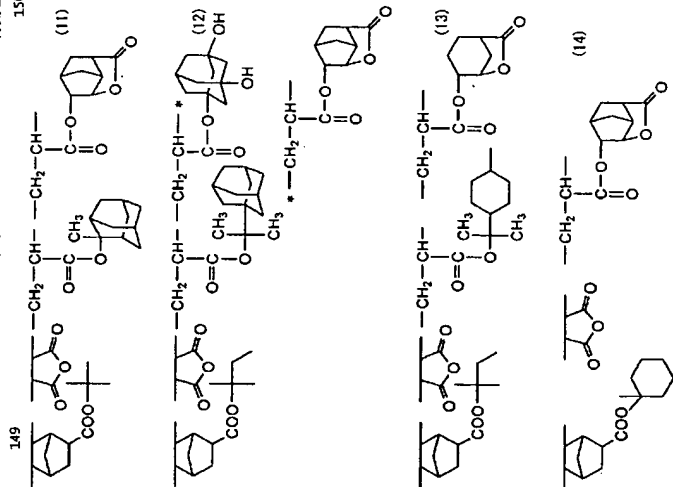
目的物である樹脂(11)を得た。得られた樹脂(11)

1)のGPCによる分子量分析(RI分析)を試みたところ、ポリスチレン換算で9700(重量平均)、残留モノマーの量は0.2%であった。また、NMRスペクトルより樹脂(11)の組成は本発明のノルボルネン/無水マレイン酸/2-メチル-2-アクリル酸ノルボルネン/ブチルエステルモノマーをモル比で22/30/25/23であった。
[0283] 合成例(2)と同様の方法で以下、樹脂(12)~(29)を合成した。以下に上記樹脂(12)~(29)の組成比、分子量を示す。(脂環式オレフィン、一般式(VIII)モノマー(無水物等)、アクリルモノマーは構造式の左からの順番である。)
[0284]
[表2]

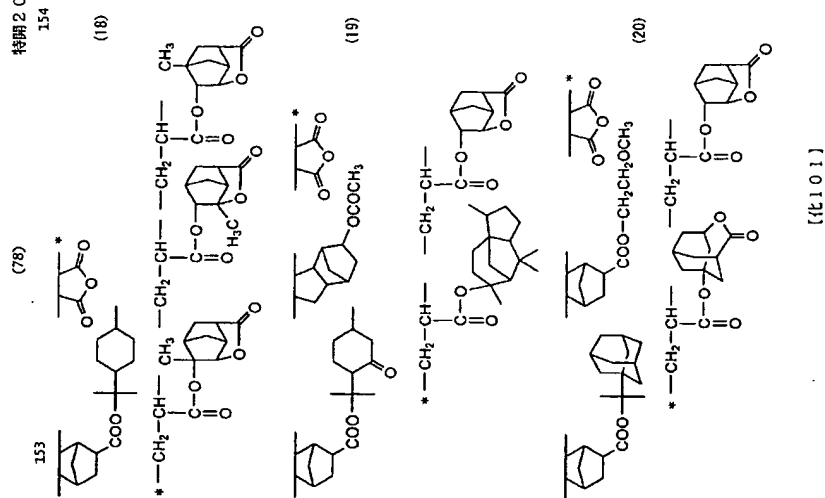
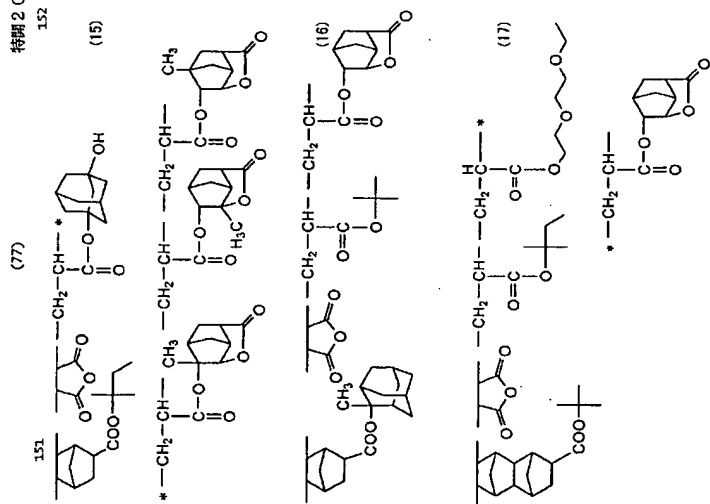
| 例 | 原料 オレフィン (mol%) | 一般式(II)モノマー (mol%) | アクリル モノマー (mol%) | 本発明の モノマー (mol%) | Mw |
|----|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|-------|
| 12 | 28 | 35 | 20/8 | 8 | 9300 |
| 13 | 27 | 34 | 27 | 12 | 9800 |
| 14 | 39 | 42 | | 19 | 8300 |
| 15 | 39 | 40 | 8 | 4/2/10 | 10400 |
| 16 | 30 | 38 | 18 | 18 | 10100 |
| 17 | 25 | 30 | 20/8 | 19 | 10800 |
| 18 | 32 | 38 | | 10/4/18 | 10100 |
| 19 | 25/5 | 34 | 24 | 12 | 9800 |
| 20 | 32/8 | 40 | 8 | 14 | 10800 |
| 21 | 22 | 27 | 37 | 14 | 11400 |
| 22 | 18 | 24 | 34 | 24 | 13000 |
| 23 | 15 | 20 | 28 | 12/5/20 | 12800 |
| 24 | 16 | 22 | 42 | 20 | 12300 |
| 25 | 22 | 28 | 32 | 18 | 14400 |
| 26 | 20 | 26 | 32/10 | 12 | 13100 |
| 27 | 20 | 23 | 31 | 28 | 12800 |
| 28 | 18 | 20/3 | 31 | 28 | 13200 |
| 29 | 10/12 | 28 | 33 | 19 | 14100 |

〔0285〕また、以下に上記樹脂(11)～(29)の構造を示す。

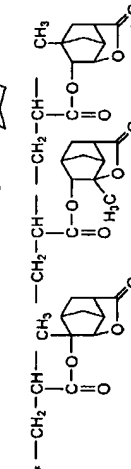
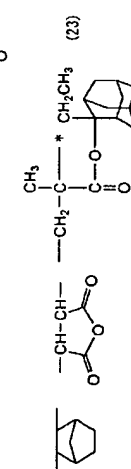
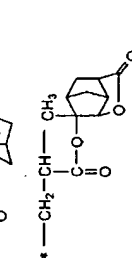
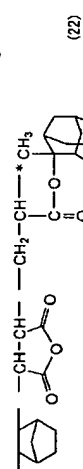
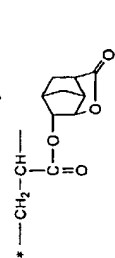
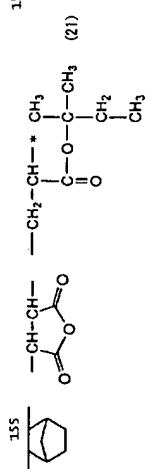
〔0286〕
〔化98〕



〔0287〕



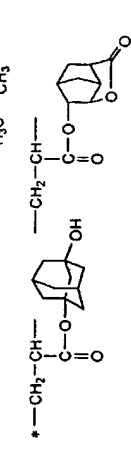
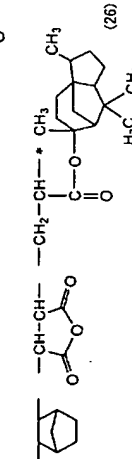
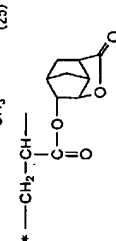
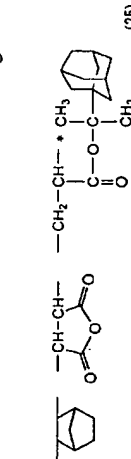
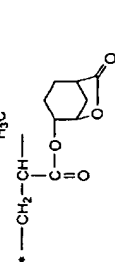
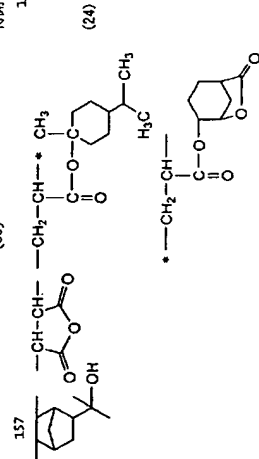
(79)



[0290]

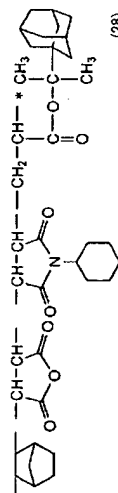
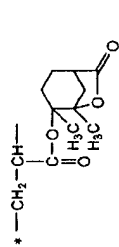
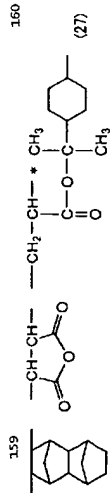
[化102]

(80)



[0291]

[化103]



【0292】実施例1～60及び比較例1～2 (ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価) 上記配合で合成した表3～5に示す樹脂をそれぞれ2g 光増感剤、有機塩基性化合物 (アミン) 5mg、必要により界面活性剤 (10mg) を表3～5に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合で表3～5に示すように溶解した後、0.1μmのミクロフィルタで濾す。

【0293】尚、比較例1の樹脂としては、特許第3042618号の実施例10で合成した下記に示す構造の樹脂 (以下樹脂Aという) を使用した。

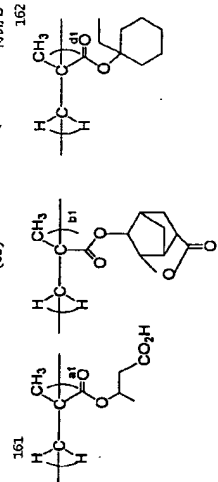


(樹脂A)
(x=0.7, y=0.3, Mw=8500)

【0294】比較例2の樹脂としては、特開2000-159758号の下記に示す構造の Polymer 12 (以下樹脂Bという) を使用した。

表3

| 光増感剤 | 樹脂 | 光増感剤 | 樹脂 | アミン | アミン |
|------|-----------------|------|----|-----|-----|
| 1 | 1-10H-19-2020mg | SI | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1-20H-19-2020mg | SI | 2 | 2 | 2 |
| 3 | 1-20H-19-2020mg | SI | 3 | 3 | 3 |
| 4 | 1-20H-19-2020mg | SI | 4 | 4 | 4 |
| 5 | 1-20H-19-2020mg | SI | 5 | 5 | 5 |
| 6 | 1-20H-19-2020mg | SI | 6 | 6 | 6 |
| 7 | 1-20H-19-2020mg | SI | 7 | 7 | 7 |
| 8 | 1-20H-19-2020mg | SI | 8 | 8 | 8 |
| 9 | 1-20H-19-2020mg | SI | 9 | 9 | 9 |
| 10 | 1-20H-19-2020mg | SI | 10 | 10 | 10 |
| 11 | 1-20H-19-2020mg | SI | 11 | 11 | 11 |
| 12 | 1-20H-19-2020mg | SI | 12 | 12 | 12 |
| 13 | 1-20H-19-2020mg | SI | 13 | 13 | 13 |
| 14 | 1-20H-19-2020mg | SI | 14 | 14 | 14 |
| 15 | 1-20H-19-2020mg | SI | 15 | 15 | 15 |
| 16 | 1-20H-19-2020mg | SI | 16 | 16 | 16 |
| 17 | 1-20H-19-2020mg | SI | 17 | 17 | 17 |
| 18 | 1-20H-19-2020mg | SI | 18 | 18 | 18 |
| 19 | 1-20H-19-2020mg | SI | 19 | 19 | 19 |
| 20 | 1-20H-19-2020mg | SI | 20 | 20 | 20 |
| 21 | 1-20H-19-2020mg | SI | 21 | 21 | 21 |
| 22 | 1-20H-19-2020mg | SI | 22 | 22 | 22 |
| 23 | 1-20H-19-2020mg | SI | 23 | 23 | 23 |
| 24 | 1-20H-19-2020mg | SI | 24 | 24 | 24 |
| 25 | 1-20H-19-2020mg | SI | 25 | 25 | 25 |



(樹脂B)
(a1=0.10, b1=0.20, d1=0.70, Mw=10,000)
* * [表3]

表6

| 実施例 | PED安定性 (%) | 感度変動 (%) | PED経時変動 (%) | ハーフトーン漏れ性 (サイドローブ 割合) | ホールピッチ依存性 (μm) | 露光マージン (%) | 露減り均一性 |
|-----|------------|----------|-------------|-----------------------|----------------|------------|--------|
| 1 | 5 | 8 | 6 | ○ | 0.6 | 9 | △ |
| 2 | 5 | 8 | 6 | ○ | 0.5 | 7 | △ |
| 3 | 4 | 8 | 5 | ○ | 0.5 | 8 | △ |
| 4 | 4 | 8 | 5 | ○ | 0.6 | 8 | △ |
| 5 | 4 | 8 | 5 | ○ | 0.6 | 8 | △ |
| 6 | 4 | 8 | 5 | ○ | 0.6 | 8 | △ |
| 7 | 4 | 8 | 5 | ○ | 0.6 | 8 | △ |
| 8 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 9 | △ |
| 9 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 9 | △ |
| 10 | 5 | 6 | 5 | ○ | 0.6 | 9 | △ |
| 11 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 12 | 4 | 7 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 13 | 4 | 6 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 14 | 4 | 7 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 15 | 4 | 6 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 16 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 17 | 4 | 6 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 18 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 19 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 20 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |

[0314]

* * [表7]

表7

| 実施例 | PED安定性 (%) | 感度変動 (%) | PED経時変動 (%) | ハーフトーン漏れ性 (サイドローブ 割合) | ホールピッチ依存性 (μm) | 露光マージン (%) | 露減り均一性 |
|-----|------------|----------|-------------|-----------------------|----------------|------------|--------|
| 21 | 4 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 22 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 23 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 24 | 3 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 25 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 26 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.5 | 8 | ○ |
| 27 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 28 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 29 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 30 | 5 | 7 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 31 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 32 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 33 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 34 | 5 | 7 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 35 | 4 | 6 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 36 | 6 | 7 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 37 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 38 | 5 | 7 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 39 | 4 | 6 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |
| 40 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | △ |

[0315]

[表8]

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
G08L 101/06
G03F 7/004
H01L 21/027

識別記号

C08L 101/06
G03F 7/004
H01L 21/027

F I

C08L 101/06
G03F 7/004
H01L 21/30

特許トーム (参考)

503A
502R

表8

| 実施例 | PED安定性 (%) | 感度変動 (%) | PED経時変動 (%) | ハーフトーン漏れ性 (サイドローブ 割合) | ホールピッチ依存性 (μm) | 露光マージン (%) | 露減り均一性 |
|-----|------------|----------|-------------|-----------------------|----------------|------------|--------|
| 41 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 42 | 4 | 6 | 5 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 43 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 44 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 45 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 46 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 47 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 48 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 49 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 50 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 51 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 52 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 53 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 54 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 55 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 56 | 3 | 4 | 3 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 57 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 58 | 4 | 5 | 4 | ○ | 0.6 | 10 | ○ |
| 59 | 6 | 10 | 7 | ○ | 0.4 | 6 | △ |
| 60 | 6 | 11 | 6 | ○ | 0.5 | 7 | △ |

[0316]

* * [表9]

表9

| 実施例 | PED安定性 (%) | 感度変動 (%) | PED経時変動 (%) | ハーフトーン漏れ性 (サイドローブ 割合) | ホールピッチ依存性 (μm) | 露光マージン (%) | 露減り均一性 |
|------|------------|----------|-------------|-----------------------|----------------|------------|--------|
| 比較例1 | 10 | 25 | 15 | × | 0.2 | 2 | × |
| 比較例2 | 15 | 20 | 17 | × | 0.2 | 3 | × |

[0317] 表6～9の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、ハーフトーン露光適性、30 に好適で、ハーフトーン露光適性、ホールピッチ依存性、露光マージンが優れ、経時保存性による感度変動を防止でき、またPED安定性及び経時でのPED変動を防止でき、更に樹脂をオキサイドエッチングしたとき、更に樹脂をオキサイドエッチングしたときの露減り均一性についても優れている。従って、A r F エキシマレーザ露光を結晶とする遠紫外線を用いたリソグラフィに好適に用いられる。

[0318]

[発明の効果] 本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外線※

特開2002-251013

(87)

Fターム(参考) 2H025 A02 A03 A09 A11 A516
AC04 AC08 AD03 BE07 BE10
B500 CB08 CE10 CE14 CH41
FA17
4J002 BG071 BK001 EV296 FD146
4J100 AL08P AR11P BA03P BA05P
BA06P BA11P BA15P BA16P
BA20P BA34P BA40P BA58P
BC08P BC09P BC12P BC33P
CA01 CA04 CA05 CA06 DA28
DA61 FA02